Beitrag
zur Kenntnis des Verfahrens von Parr
zur Bestimmung der
Verbrennungswärme von Brennstoffen etc.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Hohen philosophischen Fakultät
(Mathematisch-naturwissenschaftl. Sektion)
der
UNIVERSITÄT ZÜRICH
von

Cornelius Offerhaus
dipl. techn. Chemiker, aus Haarlem (Holland).

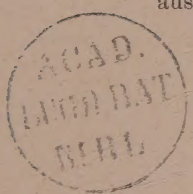
Begutachtet von den Herren
Prof. Dr. H. Abeljanz.
Prof. Dr. G. Lunge.

ZÜRICH 1903
Buchdruckerei Jean Frank
8 Waldmannstrasse 8

Beitrag
zur Kenntnis des Verfahrens von Parr
zur Bestimmung der
Verbrennungswärme von Brennstoffen etc.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Hohen philosophischen Fakultät
(Mathematisch-naturwissenschaftl. Sektion)
der
UNIVERSITÄT ZÜRICH
von

Cornelius Offerhaus
aus Haarlem (Holland).



Begutachtet von den Herren
Prof. Dr. H. Abeljanz.
Prof. Dr. G. Lunge.

ZÜRICH 1903
Buchdruckerei Jean Frank
8 Waldmannstrasse 8

Die vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich, wo ich nach der Erlangung des Diploms der chemisch-technischen Schule als Assistent für technische Chemie tätig war, ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G. Lunge

auf dessen Veranlassung diese Untersuchung stattfand, für sein Interesse an derselben und den Beistand, an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Erster Teil.

Beitrag

zur Kenntnis des Verfahrens von Parr

zur Bestimmung der

Verbrennungswärme von Brennstoffen.

Einleitung.

Im Oktoberheft des Jahres 1900 des »Journal of the American Chemical Society«, beschreibt Prof. *S. W. Parr* von der Staats-Universität in Illinois zu Champaign sein Verfahren und seinen Apparat zur Bestimmung des Heizwertes von Brennstoffen, das bekanntlich auf der Verbrennung des brennbaren Körpers mit Natriumsuperoxyd (gemischt) beruht, eingeleitet durch ein glühendes Stückchen Eisendraht. Bis dahin hatte Professor *Parr* nur mit amerikanischen bituminösen Kohlen gearbeitet. Im Sommersemester 1901 wurde nun Professor *Parr*, der sich damals in Zürich aufhielt, durch Professor Dr. *Lunge* die Gelegenheit gegeben, in seinem Laboratorium und unter seiner teilweisen Assistenz, seine Methode für europäische und speziell für die in die Schweiz importierten schwer verbrennlichen Steinkohlen zu prüfen. Das Ergebnis dieser Arbeit, an welcher ich vom Anfang bis zum Schluss mitgearbeitet habe, ist von Professor *Lunge* im Heft 32 der »Zeitschrift für angewandte Chemie« 1901 und von Professor *Parr* im Februarheft des »Journal of the American Chemical Society« 1902 veröffentlicht worden. Es wurde gefunden, dass für genannte, schwer verbrennliche Kohlen, zur vollständigen Verbrennung Zusätze gemacht werden müssen, z. B. Weinsäure, deren helfende Wirkung wahrscheinlich nur eine Steige-

rung der Temperatur ist, oder ein Gemisch von Weinsäure und Kaliumpersulfat, wofür dann Korrektionen angebracht werden müssen. Weiter wurde gefunden, dass weiches Eisen das geeignetste Zündungsmaterial ist. Der bis dahin von Professor *Parr* benutzte Koeffizient 1550 für $^1/_2$ gr Kohle, der auf der Annahme beruht, dass 73 % der entwickelten Wärme auf die Verbrennung selbst und 27 % auf die Reaktion der Verbrennungsprodukte mit dem Na_2O bezw. Na_2O_2 kommt, was mit reiner Zuckerkohle gefunden wurde, während der Wasserwert des Apparates, mit 2000 gr Wasser beschickt, 2123,5 ist, könnte für diese Kohlen beibehalten werden. Die gefundenen Verbrennungswerte wichen selten mehr als 0,5 % von den mit der Mahlerbombe erhaltenen ab. Vorliegende Arbeit verfolgt nun die verschiedenen in der *Parr*'schen Patrone vorgehenden Nebenreaktionen, welche sich durch die unentbehrlichen Zusätze noch vermehrt haben, wo immer möglich, einzeln und quantitativ, d. h. wärmemessend, um dafür die der Wahrheit am nächsten kommenden Korrektionen anbringen zu können und bezweckt speziell im Anschluss daran, vorläufig zu prüfen, inwieweit das *Parr*'sche Verfahren für Steinkohle mit niedrigem Verbrennungswert und für Braunkohle brauchbar ist, durch Vergleich dieses Verfahrens mit der klassischen *Berthelot-Mahler*'schen Methode. Die untersuchten Kohlen verdanken wir dem freundlichen Entgegenkommen der Herren Prof. Dr. *Bunte* in Karlsruhe, Prof. Dr. *Constam* in Zürich und Dr. *Langbein* in Niederlösnitz bei Dresden.

Theoretische Betrachtungen.

Die calorimetrischen Methoden nehmen die Verbrennung vor, entweder mit freiem Sauerstoff *(Favre* und *Silberman, Berthelot)* oder mit gebundenem Sauerstoff (Kaliumchlorat *Thompson* und Natriumsuperoxyd *Parr).* Während nach der *Thompson*-Methode die Verbrennungsgase entweichen, wodurch Fehler bis zu 15 Proz. der Gesamtwärme auftreten können, werden nach *Parr's* Methode die Verbrennungsprodukte gebunden. Die bei einer Verbrennung in der *Parr*'schen Patrone entwickelte Wärmemenge setzt sich also zusammen aus der eigentlichen Verbrennungswärme und einer Verbindungswärme. Das Verhältnis dieser beiden Wärmemengen muss für eine und dieselbe Substanz konstant sein, aber für jede Substanz verschieden und abhängig von deren Zusammensetzung. Verbrennen wir z. B. reine Zuckerkohle in der *Parr*'schen Patrone, so finden wir den empirischen Koeffizienten, womit wir die korrigierte Temperatursteigerung multiplizieren müssen, um die bekannte Verbrennungswärme zu bekommen, konstant. Aus diesem konstanten Koeffizienten, der bekannten Verbrennungswärme von reinem Kohlenstoff (8080 cal.) und dem Wasserwert des Apparates, können wir berechnen, dass 72,9 % der entwickelten Wärme auf die Verbrennung selbst und 27,1 % auf die Reaktion der Verbrennungsprodukte mit dem Na_2O resp. Na_2O_2, nebst eventuell

unbekannten Nebenreaktionen kommen. Gehen wir nun von reinem Kohlenstoff auf natürliche Kohle über, indem wir uns diese wasser- und aschenfrei denken, d. h. ersetzen wir den Kohlenstoff allmälig durch Wasserstoff und Sauerstoff, dann wird der Koeffizient anfangs steigen oder sinken; dies lässt sich im voraus kaum berechnen und ist abhängig von der prozentischen Zusammensetzung der Kohle, wie auch vom Verhältnis der Verbindungswärmen der Verbrennungsprodukte (Kohlensäure und Wasser) mit dem Na_2O_2. Nehmen wir nun die mittlere Zusammensetzung von Anthracit folgendermassen an: C 92,8 %, H 4,0 %, O 3,2 % und bedenken wir, dass die Verbrennungswärme von Wasserstoff so viel grösser ist, als die von Kohlenstoff, während der Prozentgehalt an Sauerstoff gering ist, so dürfen wir, auch ohne das Verhältnis der Verbindungswärmen von Kohlensäure und Wasser mit dem Na_2O resp. Na_2O_2 zu kennen, wohl vermuten, dass der Koeffizient anfangs steigen wird. Gehen wir nun von Anthracit herunter auf Steinkohle, Braunkohle, Torf, Holz (wir denken uns alles wasser- und aschefrei), so muss der Koeffizient notwendig wieder abnehmen. Nehmen wir nämlich die mittlere prozentische Zusammensetzung von Holz wie folgt an: C 52,6 %, H 5,2 %, O 42,1 %, dann ist das atomistische Verhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff gleich 2 zu 1, was zwar für sich nichts aussagt; der Prozentgehalt an Kohlenstoff ist aber zurückgegangen von 92,8 % auf 52,6 %. Die Abhängigkeit des Koeffizienten von der Verbrennungswärme wird sich also darstellen als eine eigentümlich gebogene Kurve. Einen praktisch wichtigen Teil dieser Kurve finden wir nun experimentell, wenn wir eine Reihe Stein- und Braun-

kohlen von bekannter Verbrennungswärme, Wasser- und Aschegehalt, so dass wir die Verbrennungswärme auf wasser- und aschefreie Kohle umrechnen können, im *Parr*'schen Apparat verbrennen und Korrektionen anbringen für die Zusätze, die für eine vollständige Verbrennung unvermeidlich sind, wofür doch in erster Linie gesorgt werden muss, ferner für die Verbindungswärme des hygroskopischen Wassers mit dem Na_2O_2 und womöglich auch für die Wärmeentwicklung bei der Aufschliessung der Asche. Aus den so korrigierten Temperatursteigerungen im *Parr*'schen Apparat, umgerechnet auf asche- und wasserfreie Kohle und den gleichfalls auf asche- und wasserfreie Kohle umgerechneten Bombenwerten erhalten wir die Koeffizienten und damit die Abhängigkeit der Koeffizienten von den Verbrennungswärmen. Dann können wir sehen, ob wir hieraus eine mehr oder weniger allgemeine Vorschrift für die Verbrennung von Braunkohle entnehmen können. Eine Brennwertbestimmung in *Parr's* Calorimeter ist soviel leichter, schneller und eleganter, als eine Bombenbestimmung, die Uebereinstimmung der Resultate untereinander eine so gute, und die technische Bedeutung, welche die Methode bekommen kann, eine so grosse, dass es lohnend erscheinen muss, die Untersuchung zu unternehmen. Dass die Methode keine wissenschaftliche, höchstens eine technische werden kann, braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

Apparate und Chemikalien.

Die Bombenwerte wurden bestimmt in einer *Kroecker'schen Bombe* (die aber nicht als solche benutzt wurde), eingesetzt in ein *Hempel*'sches Calorimeter, das sich aber als ganz ungenügend isolierend zeigte. Zur besseren Isolation wurde daher letzteres in ein zweites geräumiges hölzernes Gefäss mit Deckel fest eingesetzt, sodass sich zwischen den beiden Gefässen noch ein Luftmantel befindet. Immerhin war die Isolation noch nicht eine so gute als beim *Parr*'schen Apparat. An den kaum aus dem Bombendeckel herausragenden isolierten Platindraht wurde ein Kupferdraht gelötet, welcher durch die beiden hölzernen Deckel hindurchgeführt werden konnte, um bei geschlossenen Deckeln die Zündung bewerkstelligen zu können. Die in die Bombe hineinragenden Platindrähte wurden auf geeigneter Höhe mit einem feinen Loch versehen, um den Eisendraht hindurch stecken zu können. Ein mangelhafter Kontakt, wie dies vorher hie und da vorkam, wird hierdurch gänzlich vermieden. Zum Anfertigen der Pastillen wurde die *Hempel*'sche Presse[1]) benutzt. Um sicher zu sein, dass der Eisendraht beim Pressen im Inneren nicht zerrissen ist, prüft man das Ganze durch Einschaltung in einen geschlossenen Stromkreis mit geeignetem Widerstand und Messinstrument, wodurch man sich öfters viel Zeit erspart. Das benutzte Thermometer ist graduiert von 15—26 ° C. und eingeteilt in $^1/_{50}$ Grad. Es wurde genau calibriert. Tausendstel Grad lassen sich dabei mit der Lupe ziemlich sicher ab-

[1]) Zeitschrift für ang. Chemie 1892, 389.

schätzen. Es empfiehlt sich, dieses Thermometer mit *Beckmann*'schem Quecksilberreservoir herstellen zu lassen, damit es auf beliebige Temperaturen eingestellt werden kann. Die Calibrirungstabelle folgt unten. Es sei gleich dabei bemerkt, dass dieselbe nicht benutzt wurde, weil die Korrektionen innerhalb der Versuchsfehler liegen.

Tabelle I.

Mittlere Korrektion für obenstehende Intervalle, verglichen mit allen Intervallen.

15-16	16-17	17-18	18-19	19-20	20-21	21-22	22-23	23-24	24-25	25-26
+0,0030	−0,0006	−0,0001	−0,0001	−0,0006	+0,0014	−0,0012	−0,0012	+0,0015	+0,0020	−0,0054

Es wurde vorwiegend *Elkan*'scher Sauerstoff benutzt, aber auch medizinischer elektrolytischer Sauerstoff vom Sauerstoffwerk in Luzern. In letzterem wurde eine Wasserstoffbestimmung gemacht und hierfür dann eine Korrektion angebracht. Die Korrektion für Ein- und Ausstrahlung des Calorimeters wurde verschiedene Male bestimmt, wie angegeben in »Physikochemische Messungen« von Ostwald-Luther, Seite 198, und es wurde gefunden, dass man für den beschriebenen Apparat keine zu grossen Fehler begeht, wenn man für die Anzahl Minuten, während derer die Temperatur nicht mehr als 1 ° von der Endtemperatur entfernt ist, die Korrektion der Endperiode und für die übrigen Minuten die mittlere Korrektion der Anfangs- und Endperiode anbringt. Die Abweichung von der wahren Korrektion betrug höchstens 0,003 Grad. Der Wasserwert des Apparates, einschliesslich 1600 gr Wasser in dem Calorimeter und 10 ccm Wasser in der Bombe, betrug 2090,2 und wurde verschiedene Male bestimmt durch Verbrennung von reinem Zucker und

von Salicylsäure bei einem Druck von 25 Atm. Gefunden wurde:

	1. Mit Rohrzucker	2. Mit Salicylsäure
	2084,3	2090,6
	2087,4	2089,3
	2093,5	2090,2
	2090,5	2091,3
	2095,1	
im Mittel	2090,7	2090,35
	2090,2	

Es wurde der obere Heizwert, d. h. die gesamte Verbrennungswärme der Kohlen bestimmt. Da eine oberschlesische Stückkohle bei 25 Atm. auf keinerlei Weise (es wurden die verwendeten Mengen abgeändert, mehr oder weniger fest gepresst, der Eisendraht nicht mit eingepresst, sondern nur mit der Pastille in Berührung gebracht) vollständig verbrennen wollte, sondern immer auseinandersprang, während bei 15 Atm. die Verbrennung tadellos vor sich ging, so wurden späterhin alle Kohlen bei 15 Atm. verbrannt. Korrekturen für die gebildete Schwefelsäure, schweflige Säure und Salpetersäure wurden nicht angebracht. Die Differenz zwischen zwei Bestimmungen überstieg nur selten 30 Cal.

Das *Parr*'sche Calorimeter und wie man damit arbeiten soll, ist sehr deutlich beschrieben in dem schon zitierten Aufsatz von *Lunge* in der »Zeitschrift für angewandte Chemie«. Bedeutende Abänderungen sind seitdem daran nicht gemacht worden. Der untere abschraubbare Deckel des Zylinders der Patrone bildet jetzt mit genanntem Zylinder ein Stück, wodurch es nötig wird, den Verbrennungsrückstand in heissem Wasser zu

lösen; der obere Deckel ist jetzt so konstruiert, dass die Lederpackung besser sitzen bleibt. Wie schon erwähnt, ist die Isolierung eine ausgezeichnete und dies ist wohl dem Material des Umhüllungsgefässes zuzuschreiben. Die Art des Umrührens ist eine sehr gute und dadurch wird die Endtemperatur schnell erreicht. Viele Versuche haben ergeben, dass man keine zu grossen Fehler macht, wenn man die Temperaturkorrektion für Ein- und Ausstrahlung während des Versuchs anbringt, wie *Mahler*[1]) dies für sein Calorimeter angibt und dass es nur bei bestimmten Verhältnissen von Anfangs- und Endtemperatur angeht, genannte Korrektion zu vernachlässigen. Das benutzte technische Natriumsuperoxyd wurde gemahlen geliefert von Königswärter & Ebell in Hannover. Die Hauptmasse bewahrt man gut verschlossen auf und siebt jedesmal nur soviel ab, als man zur Füllung der Stöpselflasche mit Messbecher braucht. Das in Anwendung kommende technische Kaliumpersulfat wird im Mörser pulverisiert, gesiebt durch dasselbe feine Kupferdrahtsieb, getrocknet und gut verschlossen aufbewahrt. Die pulverförmige reine Weinsäure wurde im Mörser lose zerdrückt, getrocknet und ebenfalls gut verschlossen aufbewahrt. Da es sich hier darum handelte, Zahlen zu bekommen, die der Wahrheit möglichst nahe kommen, so wurde der Eisendraht, dort wo nötig, vor und nach dem Versuch gewogen, und eine möglichst genaue Korrektion für die eingeführte Wärme und für den Eisenverlust angebracht, indem angenommen wurde, dass Eisen zu Eisenoxydoxydul verbrennt, obwohl die Beobachtungen beim Lösen des Verbrennungsrückstandes, wie auch das

[1]) Mahler. Contribution à l'étude des Combustibles, S. 36.

Verhalten von anderen Metallen darauf weist, dass sich wahrscheinlich Natriumferrat bildet. Bei Anwendung eines Silberdrahtes bildet sich schwarzes Silbersuperoxyd.

Verhalten des Kaliumpersulfats.

Verbrennen wir ½ gr Weinsäure mit 7 bis 8 gr Na_2O_2, so bekommen wir unter genau gleichen Umständen keine genügend konstante Temperatursteigerung, wie folgende Zahlen zeigen:

Tabelle II.

Weinsäure	Na_2O_2	Temperatursteigerung	Dauer der Temperatursteigerung
0,5 gr	7 bis 8 gr	0,845 ° C.	3 bis 4 Min.
»	»	0,854 »	»
»	»	0,845 »	»
»	»	0,882 »	»
»	»	0,860 »	»
»	»	0,864 »	»
		0,858 ° C.	

Nehmen wir nun mehr oder weniger Natriumsuperoxyd, so werden die Zahlen nicht besser, vielmehr weniger konstant und beim Lösen des Verbrennungsrückstandes beobachten wir öfters nach Säurezusatz, wodurch die Flüssigkeit klar wird, dass Flöckchen Kohle obenauf schwimmen, die nicht zu verwechseln sind mit Stückchen Fe_3O_4, die sich vom Eisendraht loslösen und auf dem Boden liegen. Es wurde gefunden, dass 7 bis

8 gr Na_2O_2 für die Verbrennung von $^1/_2$ gr Weinsäure noch die günstigste Menge ist. Dass die Temperatursteigerung auch bei dieser Menge nicht ganz konstant ist, muss von einer unvollständigen Verbrennung herrühren, die sich beim Lösen des Verbrennungsrückstandes nicht immer wahrnehmen lässt. Man könnte nämlich daran denken, dass bei einem kleinen Teil der Weinsäure die Verbrennung nur bis zum Stadium von Ameisensäure oder Oxalsäure geht, was noch wahrscheinlicher wird durch den stark alkalischen Charakter des Oxydationsmittels. Dies ist allerdings nur eine Vermutung. Tatsache ist aber, dass wir beim Verbrennen von $^1/_2$ gr Weinsäure mit der günstigsten Menge Na_2O_2 (7 bis 8 gr) die Temperatursteigerung nicht konstanter bekommen, wie oben angegeben, während eine unvollständige Verbrennung beim Lösen des Verbindungsrückstandes bei den angeführten Versuchen nicht wahrgenommen werden konnte. Verbrennen wir eine Substanz mit höherer Verbrennungswärme, z. B. Zucker, mit der vorteilhaftesten Menge Na_2O_2, so bekommen wir eine noch weniger konstante Temperatursteigerung; bei der Verbrennung von Substanzen mit niedrigen Verbrennungswärmen, wie z. B. $^1/_2$ gr Na-Formiat (wasserfrei) mit 6 gr Na_2O_2 und $^1/_2$ gr Kaliumtetroxalat mit 6 gr Na_2O_2 wird die Temperatursteigerung konstanter, wie folgende Zahlen zeigen. Dies weist auf eine vollständige Verbrennung hin. Eine sichtbare unvollkommene Verbrennung kam hier nicht vor.

Tabelle III.

Na-Formiat	Na_2O_2	Temperatursteigerung	Dauer der Verbrennung
0,5 gr	6 gr	0,665 ° C.	3 Minuten
»	»	0,662 »	»
»	»	0,664 »	»
»	»	0,666 »	»
»	»	0,668 »	»
		0,665 ° C.	»

Tabelle IV.

K.-tetroxalat	Na_2O_2	Temperatursteigerung	Dauer der Verbrennung
0,5 gr	6 gr	0,641 ° C.	3 Minuten
»	»	0,647 »	»
»	»	0,644 »	»
»	»	0,648 »	»
		0,645 ° C.	

Fügen wir bei der Verbrennung von $^1/_2$ gr Weinsäure mit 7 bis 8 gr Na_2O_2, 1 gr Kaliumpersulfat zu, so bekommen wir eine konstante Temperatursteigerung von 1,026 ° C. im Durchschnitt, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle V.

Weinsäure	Na_2O_2	$K_2S_2O_8$	Temperatursteigerung	Dauer der Verbrennung
0,5 gr	8 gr	1 gr	1,023 ° C.	4 Min.
»	»	»	1,029 ° C.	»
»	»	»	1,026 ° C.	»
»	»	»	1,026 ° C.	»
»	»	»	1,027 ° C.	»
			1,026 ° C.	

Dies zeigt also, dass der Zusatz von 1 gr $K_2S_2O_8$ eine bessere Verbrennung verursacht hat, indem bei seiner helfenden oxydierenden Wirkung eine ungefähr 1,026 ° C. — 0,858 ° C. = 0,168 ° C. entsprechende Wärmemenge frei geworden ist. Verbrennen wir obige Verbrennungsgemische von Na-Formiat mit Na_2O_2 und

Kaliumtetroxalat mit Na_2O_2, mit Zusatz von 1 gr $K_2S_2O_8$, so erhalten wir ebenfalls konstante Zahlen, wie folgende Tabellen zeigen.

Tabelle VI.

Na-Formiat (wasserfrei)	Na_2O_2	$K_2S_2O_8$	Temperatursteigerung	Dauer der Verbrennung
1/2 gr	6 gr	1 gr	0,824 ° C.	4 Min.
»	»	»	0,824 ° C.	»
			0,824 ° C.	

Tabelle VII.

K.-tetroxalat	Na_2O_2	$K_2S_2O_8$	Temperatursteigerung	Dauer der Verbrennung
1/2 gr	6 gr	1 gr	0,813 ° C.	3 bis 4 Min.
»	»	»	0,810 ° C.	»
			0,811 ° C.	

Da die Verbrennungen von 1/2 gr Na-Formiat mit 6 gr Na_2O_2 und 1/2 gr Kaliumtetroxalat mit 6 gr Na_2O_2, wie wir annehmen dürfen, auch ohne Persulfatzusatz schon vollständig sind, so rührt hier die Temperatursteigerung von 0,824 ° C. — 0,665 ° C. = 0,159 ° C. und 0,811 ° C. — 0,645 ° C. = 0,166 ° C. lediglich von der Zersetzung vom $K_2S_2O_8$ her. Ueberlegt man sich nun, dass nur bei gleicher Zeitdauer der Verbrennungen die Temperatur im Inneren der Patrone proportional der Verbrennungswärme ist, so lässt sich aus den drei gefundenen Korrektionen für 1 gr $K_2S_2O_8$ schon vermuten, dass diese Korrektion der im Inneren der Patrone erreichten Temperatur direkt proportional ist. Um dies

zu bestätigen, verbrennen wir ½ gr einer beliebigen Kohle mit steigender Menge $K_2S_2O_8$, d. h. mit 1 gr, 2 gr, 3 gr etc. und bemessen die Menge Na_2O_2 so, dass die Verbrennungsdauer ungefähr gleich ist. Die Persulfatkorrektion müssen wir jetzt höher erwarten. Wählen wir eine schwer verbrennliche Kohle, so wird der Persulfatzusatz anfangs eine bessere Verbrennung zur Folge haben, wodurch die scheinbare Korrektion für 1 gr $K_2S_2O_8$ erst heruntergehen wird; später, d. h. wenn die Verbrennung so ziemlich vollständig ist, erhalten wir die wirkliche Korrektion, die dann konstant bleiben wird, oder höchstens etwas steigt, infolge der etwas steigenden Temperatur im Inneren der Patrone. (Die Dauer der Temperatursteigerung wird möglichst konstant gehalten, die Temperatursteigerung nimmt aber zu.) Wie die Verhältnisse in Wirklichkeit vorliegen, zeigt folgende Tabelle:

Tabelle VII.

Art der Kohle	$K_2S_2O_8$	Temperatursteigerung	Korrektion für 1 gr $K_2S_2O_8$	Dauer der Verbrennung
Eine oberschlesische Stückkohle	2 gr	2,884 ° C.	0,244 ° C.	4 bis 5 Min.
	3 gr	3,128 ° C.	0,217 ° C.	»
	4 gr	3,345 ° C.	0,179 ° C.	»
	5 gr	3,524 ° C.	0,199 ° C.	»
	6 gr	3,723 (5) ° C.	0,189 ° C.	»
	7 gr	3,912 (5) ° C.		»

Verbrennen wir eine Kohle mit niedriger Verbrennungswärme unter denselben Bedingungen, so wird die Persulfatkorrektion sofort oder jedenfalls schneller konstant

bleiben, resp. langsam hinaufgehen. Die erhaltenen Zahlen für eine solche Kohle folgen.

Tabelle IX.

Art der Kohle	$K_2S_2O_8$	Temperatur-steigerung	Korrektion für 1 gr $K_2S_2O_8$	Dauer der Verbrennung
Sächsische Braunkohle	1 gr	1,842 (5) ° C	0,180 ° C.	ung. 4 Min.
	2 gr	2,022 (5)	0,200 (5) »	»
	3 gr	2,223	0,199 (5) »	»
	4 gr	2,422 (5)	0,191 (5) »	»
	5 gr	2,614		»

Die Verbrennungen wurden alle doppelt ausgeführt und differieren untereinander höchstens um 0,004 ° C. Berücksichtigen wir nun, dass es kaum möglich ist, eine konstante Verbrennungsdauer inne zu halten, so dürfen wir aus den bis jetzt angeführten Zahlen wohl schliessen, *dass die Korrektion für 1 gr $K_2S_2O_8$, d. h. die Wärmemenge, die bei der Zersetzung von 1 gr $K_2S_2O_8$ frei wird, der im Inneren der Patrone erreichten Temperatur direkt proportional ist.*

Es bleibt jetzt noch übrig, zu untersuchen, zwischen welchen Grenzen diese Korrektion sich bei der Verbrennung von Steinkohle mit hoher Verbrennungswärme bis Braunkohle mit niedriger Verbrennungswärme bewegt. Hierzu wurde eine Anzahl von Kohlen mit steigenden Mengen $K_2S_2O_8$ verbrannt, während durch kleine Variation der Menge Na_2O_2 die Verbrennungsdauer möglichst konstant gehalten wurde, bis die Temperatursteigerung für 1 gr $K_2S_2O_8$ konstant war. In folgender

Tabelle findet man die erste konstante Temperaturdifferenz für 1 gr $K_2S_2O_8$, während die Kohlen nach fallender Verbrennungswärme (wasser- und aschefrei) geordnet sind.

Tabelle X.

Art der Kohle	$K_2S_2O_8$	Temperatursteigerung	Differenz	Verbrennungsdauer
Sächs. Steinkohle I . .	5 gr	3,181 ° C.	0,197 (5) ° C.	4 bis 5 Min.
	6 gr	3,378 (5) „		„
Sächs. Steinkohle II .	3 gr	2,881 (5) „	0,198 „	„
	4 gr	3,079 (5) „		„
Böhm. Braunkohle I .	2 gr	2,512 „	0,205 „	„
	3 gr	2,717 „		„
Böhm. Braunkohle II .	4 gr	2,744 „	0,188 (5) „	„
	5 gr	2,932 (5) „		„
Ostrach. Torfbriquett .	3 gr	2,560 „	0,193 „	„
	4 gr	2,753 „		„
Böhm. Braunkohle III .	4 gr	2,737 „	0,188 „	„
	5 gr	2,925 „		„
Braunkohlenbriquett .	2 gr	2,071 „	0,194 „	„
	3 gr	2,265 „		„
Sächs. Braunkohle . .	1 gr	1,836 „	0,180 „	„
	2 gr	2,016 „		„
Bayer. Braunkohle . .	1 gr	1,608 (5) „	0,192 (5) „	„
	2 gr	1,801 „		„
			0,191 ° C.	

Die Verbrennungen sind wieder alle doppelt ausgeführt und differieren untereinander höchstens um 0,004 ° C. Die Vollständigkeit der Verbrennungen lässt nichts zu wünschen übrig.

Aus dieser Tabelle, die von Steinkohle mit einem Verbrennungswert (wasser- und aschefrei) von rund 8200 Cal. bis Braunkohle, mit einer Verbrennungswärme

(ebenfalls wasser- und aschefrei) von 5500 Cal. geht, können wir entnehmen:

1. dass auch in der *Parr*'schen Patrone Kohlen mit niedriger Verbrennungswärme im allgemeinen leichter verbrennen als solche mit hoher Verbrennungswärme (siehe die zugesetzte Menge $K_2S_2O_8$);
2. dass beim Vergleich der Kohlen, die mit derselben Menge $K_2S_2O_8$ verbrannt sind, die Korrektion für 1 gr $K_2S_2O_8$ mit der Verbrennungswärme steigt, was, da die Verbrennungsdauer konstant ist, wieder beweist, dass die bei der Zersetzung von $K_2S_2O_8$ freiwerdende Wärme proportional der im Inneren der Patrone erreichten Temperatur ist;
3. dass die genannte Korrektion von 0,180 ° C. bis 0,200° C. variiert.

Bei Kohlen mit noch höheren Verbrennungswerten wird die Verbrennung mit nur $K_2S_2O_8$ auch bei grösseren Mengen, unvollständig. Die fragliche Korrektion wird aber nicht wesentlich höher, wie Versuche in der Richtung, die nachher angegeben werden, zeigen. Wir nehmen nun im folgenden als konstante Korrektion für 1 gr $K_2S_2O_8$ vorläufig die mittlere, d. h. 0,191 ° C. an. Aus der Tatsache, dass die Persulfatkorrektion keine konstante, sondern eine Funktion der Temperatur oder bei gleicher Verbrennungsdauer eine solche der Verbrennungswärme ist, folgt, dass $K_2S_2O_8$ ein unvorteilhafter Zusatz ist, der eine grössere Ungenauigkeit hineinbringt als ein Zusatzmittel mit konstanter Korrektion. Wie schon mitgeteilt, ist aber speziell für die Verbrennung von schwer verbrennlichen Kohlen das $K_2S_2O_8$ nicht zu entbehren, während es bei allen Kohlen, was die Vollständigkeit der Verbrennung anbelangt, vorteilhaft wirkt. Alle in Betracht kommenden anorganischen energie-

reichen Oxydationsmittel müssen an demselben Uebelstand leiden. Das $K_2S_2O_8$ hat sich übrigens, wie schon früher angegeben, was seine, die Oxydation unterstützende Wirkung angeht, von allen Zusätzen am besten bewährt. Ein Zusatz von $^1/_2$ gr Weinsäure plus 1 gr $K_2S_2O_8$ auf $^1/_2$ gr Kohle, gibt selbst bei sehr schwer verbrennlichen Anthraciten eine genügende Verbrennung.

Verhalten des Natriumsuperoxyds.

Früher wurde schon beobachtet, dass die zugegebene Menge Na_2O_2 bei gleicher Menge Kohle auf die Vollständigkeit der Verbrennung von Einfluss ist und die Zeitdauer derselben reguliert. Von beiden Umständen wurde im vorhergehenden Kapitel schon Gebrauch gemacht. Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurde aber der Na_2O_2-Zusatz nur in engeren Grenzen variiert. Da aber hierbei schon ein Einfluss auf die Vollständigkeit der Verbrennung beobachtet wurde, so verbrennen wir jetzt, weil wir diese Grenzen nach oben und unten ausdehnen wollen, unter Zusatz von $K_2S_2O_8$, was um so mehr gestattet ist, weil wir dessen Verhalten jetzt doch kennen. Wir müssen wenigstens alles mögliche tun, um eine gute Verbrennung zu bekommen, weil ohne diese die Resultate nicht brauchbar sind. Es wurde darum $^1/_2$ gr Weinsäure unter Zusatz von 1 gr $K_2S_2O_8$ mit wechselnden Mengen Na_2O_2 verbrannt. Aus dem vorhergehenden sahen wir schon, dass die beste Verbrennung erzielt wurde mit 8 gr Na_2O_2; die Verbrennungsdauer, d. h. die Zeitdauer der Temperatursteigerung am Thermometer war dann 4 Minuten. Setzen wir nun mehr wie 8 gr Na_2O_2 zu, so wird die Verbrennung bekanntlich eine langsamere, die Zeitdauer der Temperatursteigerung wird grösser und die Temperatur

im Inneren der Patrone bleibt eine niedrigere. Wir müssen also, eine vollständige Verbrennung vorausgesetzt, erwarten, dass die Temperatursteigerung abnimmt. Setzen wir dagegen weniger wie 8 gr Na_2O_2 zu, dann wird die Verbrennung eine intensivere, die Verbrennungsdauer nimmt ab und die erreichte Temperatur in der Patrone wird höher. Die Temperatursteigerung wird also wahrscheinlich höher werden als 1,026° C, eine vollständige Verbrennung immer wieder vorausgesetzt. Wie die Verhältnisse in Wirklichkeit vorliegen, zeigt folgende Tabelle. Zu bemerken ist noch, dass nur die Verbrennungen mit 8 und 9 gr Na_2O_2 vollständig waren; alle anderen sind mehr oder weniger unvollständig, was konstatiert wird durch die obenaufschwimmenden Kohlenflöckchen beim Lösen der verbrannten Masse. Die für letztgenannte Verbrennungen angegebenen Temperatursteigerungen sind die mittleren von verschiedenen ziemlich weit auseinanderliegenden und beanspruchen wenig Wert.

Tabelle XI.

Verbrennung von ½ gr Weinsäure plus 1 gr $K_2S_2O_8$ mit wechselnden Mengen Na_2O_2.

gr Na_2O_2	Gewichtsverlust Eisendraht	Temperatursteigerung	Dauer der Temperatursteigerung
11 gr	0,0016 gr	(1,026) ° C.	14 Minuten
10 gr	0,0011	(1,024) »	7 »
9 gr	—	1,026 »	5 »
	—	1,027 »	5 »
8 gr	—	1,026 »	4 »
	—	1,026 »	4 »
	—	1,027 »	4 »
6 gr	0,0019	(1,026) »	2 »
4 gr	0,0024	(1,031) »	½ »

Die Zahlen bestätigen also die früheren Beobachtungen. Die Dauer der Temperatursteigerung ist direkt proportional der zugesetzten Menge Na_2O_2 und letztere hat einen direkten Einfluss auf die Vollständigkeit der Verbrennung. Die mit der Menge Na_2O_2 umgekehrt proportionale maximale Temperatur im Inneren der Patrone kommt durch den Angriff auf den Eisendraht etwas zur Erscheinung. Wegen der Unzuverlässigkeit der extremen Werte für die Temperatursteigerung tritt das Verhalten von $K_2S_2O_8$ hier nicht hervor. Nimmt man mehr wie 11 gr Na_2O_2, sagen wir 13 oder 14 gr, so findet man, dass der glühende Eisendraht nicht mehr imstande ist, die Masse zu entzünden; an der Stelle wo er auffällt, verursacht er eine lokale Verbrennung, die aber nicht fortschreitet. Um den Eisendraht herum hat sich eine Kruste gebildet; die übrige Verbrennungsmasse bleibt unverändert. Mischt man also ein gewisses Quantum organischer Substanz mit mehr als einer bestimmten Menge Na_2O_2, so wirkt letzteres verdünnend und verhindert eine Verbrennung. Nehmen wir auf $^1/_2$ gr Weinsäure plus 1 gr $K_2S_2O_8$ 4 gr Na_2O_2, so findet eine intensive Verbrennung statt und der Temperaturausgleich im Calorimeter erfordert, wie oben schon angegeben, nur $^1/_2$ Min. Wir finden dann, dass die Patrone sich schwer öffnen lässt; den Verbrennungsrückstand finden wir nicht wie sonst als einen festen Kuchen am Boden, sondern mehr oder weniger verspritzt, während ein Teil, offenbar durch einen Druck im Innern, in das Schraubengewinde hineingepresst ist, infolgedessen die Patrone öfters kaum zu öffnen ist. Geht man mit der Menge Na_2O_2 noch etwas weiter herunter, so beobachtet man eine Art Explosion; die Patrone hüpft auf im Calori-

meter und wird an einer schwachen Stelle (meistens einer Stelle im Gewinde und Lederpackung) durchgeschlagen. Eine derartige ungefährliche Explosion trat z. B. auf beim Verbrennen von $1^1/_2$ gr Weinsäure mit 8 gr Na_2O_2. Berechnen wir die theoretische Menge Na_2O_2, welche die Weinsäure zur Oxydation und zur Absorption der Verbrennungsprodukte braucht, so finden wir, dass 1 Mol. Weinsäure im Minimum 7 Mol. Na_2O_2 braucht, d. h. 1 gr Weinsäure, 3,5 gr Na_2O_2. Verbrennen wir nun $1^1/_2$ gr Weinsäure mit 8 gr Na_2O_2, so ist dies immerhin noch ungefähr $1^1/_2$ mal die theoretische Menge. Die Explosion müssen wir wohl dem schnellen Verbrennungsvorgang zuschreiben, resp. dem momentanen Auftreten der Verbrennungsprodukte und der daraus folgenden mangelhaften Absorption, beides eine Folge der geringen Menge Na_2O_2. Ob bei diesen Verhältnissen schon eine teilweise dauernde Zersetzung vom Na_2O_2 stattfindet, bleibt eine offene Frage. Dass man mit geeigneter Menge Na_2O_2 eine heftigere Explosion verursachen kann, als die oben beschriebene, ist klar. Als Resultat der bisherigen Versuche und Betrachtungen darf wohl als sicher angegeben werden, dass bei einer möglichst guten Verbrennung einer organischen Substanz, d. h. wenn man die Menge Na_2O_2 so gewählt hat, dass eine möglichst vollständige Verbrennung erzielt wird, das Na_2O_2 sich nur soweit zersetzt, als organische Substanz da ist, mit anderen Worten, dass die Temperatursteigerung resp. die Verbrennungswärme unabhängig ist von der Menge Na_2O_2, vorausgesetzt, dass die Verbrennung eine gute ist.

Verhalten des hygroskopischen Wassers.

Vermischen wir eine viel Wasser enthaltende Braunkohle mit Na_2O_2, so ist die Möglichkeit vorhanden, dass eine nicht unbeträchtliche Menge Reaktionswärme schon vor der Verbrennung auftritt, indem die Braunkohle ihr hygroskopisches Wasser an das Na_2O_2 abgibt, obwohl Braunkohle ihr hygroskopisches Wasser bekanntlich schwammartig enthält und es in einem Falle, wie der vorliegende, wohl langsam abgeben wird. Um dies zu prüfen, wurde 8 gr Na_2O_2 und $^1/_2$ gr einer lufttrockenen 20 % Wasser enthaltenden Braunkohle in der Patrone vermischt und diese liess man im Calorimeter mit Wasser von einer Temperatur, die ungefähr gleich der Zimmertemperatur war, eine halbe Stunde rotieren, ohne sie zu zünden. Es wurde gefunden, dass die Temperatursteigerung pro 5 Min. 0,002 ° C. betrug, wovon noch ein Teil auf die durch Einstrahlung verursachte Wärmeaufnahme gerechnet werden muss, da die Anfangstemperatur immerhin ein klein wenig unterhalb der Zimmertemperatur war. Da nun die meisten lufttrockenen Braunkohlen weniger Wasser enthalten und da höchstens 10 Min. nach der Mischung gezündet wird, so können wir sagen, dass die Temperatursteigerung infolge der Reaktion vor der Verbrennung nicht in Betracht kommt. Um den Einfluss des hygroskopischen Wassers bei einer Verbrennung kennen zu lernen, wurde ein Gemisch von $^1/_2$ gr Weinsäure, 1 gr $K_2S_2O_8$ und 8 gr Na_2O_2 mit 0,323 gr und ein anderes mal mit 0,320 gr frischer Krystallsoda verbrannt. Beim vorsichtigen Mischen mit der Krystallsoda tritt eine Temperaturerhöhung im Calorimeter vor der

Verbrennung kaum auf; bei starkem Schütteln der Patrone kommt aber sogar Selbstentzündung vor. Die Resultate dieser Versuche ergibt folgende Tabelle.

Tabelle XII.

gr Krystallsoda	Weinsäure	$K_2S_2O_8$	Temperatursteigerung	Temperatursteigerung für 0,2 gr Wasser
—	1/2 gr	1 gr	1,026 ° C.	—
0,323 gr = 0,203 gr H_2O	1/2 gr	1 gr	1,079 ° C.	0,053 ° C.
0,320 gr = 0,200 gr H_2O	1/2 gr	1 gr	1,078 ° C.	0,052 ° C.
				0,052 ° C.

Um eine Reaktion des Wassers vor der Verbrennung und eventuell andere Fehlerquellen zu vermeiden, wurden die Versuche mit reinem Wasser wiederholt, eingeschmolzen in ein sehr dünnwandiges Glaskügelchen, wie man sie für Dampfdichtebestimmungen braucht. Das Glaskügelchen bringt man vorsichtig unten in die Patrone und schüttet das Gemisch von 1/2 gr Weinsäure, 1 gr $K_2S_2O_8$ und 8 gr Na_2O_2 oben darauf. Bei der Verbrennung wird das Glaskügelchen zumteil aufgeschlossen; die hierdurch freiwerdende Wärme ist aber so minimal, dass wir die Temperatursteigerung für die Reaktionswärme von Wasser mit Na_2O_2 nicht um dieselbe zu korrigieren brauchen. Die erhaltenen Zahlen sind wieder tabellarisch zusammengestellt.

Tabelle XIII.

gr Wasser	Weinsäure + $K_2S_2O_8$	Temperatursteigerung	Temperatursteigerung für 0,1 gr Wasser
—	1 1/2 gr	1,026 ° C.	—
0,2806	1 1/2 gr	1,102 (5) „	0,027 (3) ° C.
0,1981	1 1/2 gr	1,080 „	0,027 (3) „
0,2737	1 1/2 gr	1,104 „	0,028 (5) „
0,2003	1 1/2 gr	1,082 (5) „	0,028 (2) „
			0,028 ° C.

0,028 ° C. wird wohl als die richtige Temperatursteigerung für 0,1 gr Wasser angenommen werden müssen (der mit Krystallsoda erhaltene Wert (0,026 ° C.) weicht nicht einmal sehr weit davon ab und kann als eine Bestätigung dienen), weil eine teilweise Reaktion vor der Verbrennung hier ausgeschlossen war, und weil hier auch kein geringer Teil der Kombinationswärme zum Freimachen von Krystallwasser verbraucht wurde. Dass, wenn man die letzten Versuche mit einer Braunkohle, anstatt der Weinsäure wiederholen würde, man eine andere Korrektion für 0,1 gr Wasser finden würde, ist einfach undenkbar; daher wurden solche Versuche auch nicht ausgeführt. Uebrigens ist die Wasserkorrektion eine sehr geringe; bei Kohle mit weniger als 3 % Wasser beträgt sie weniger als 0,004 ° C. und kann dann vernachlässigt werden. Umrechnen auf wasserfreie Kohle ist, um Vergleichszahlen zu erhalten, viel wichtiger als das Anbringen der Wasserkorrektion, herrührend von der Kombinationswärme vom hygroskopischen Wasser mit dem $Na_2 O_2$. Die beiden angegebenen Fehlerquellen, verursacht durch das hygroskopische Wasser, würde man vermeiden, wenn man die Kohle trocken verbrennen würde. Es wurden denn auch verschiedene Braunkohlen trocken verbrannt; die Uebereinstimmung in der Temperatursteigerung wurde aber niemals so gut erhalten, wie beim Verbrennen von lufttrockenen Kohlen, was abgesehen von den Schwierigkeiten, die das Arbeiten mit einer trockenen, stark hygroskopischen Substanz mit sich bringt, nicht zu verwundern ist, weil die Differenz in der Uebereinstimmung bei einer Verbrennung von lufttrockener Kohle höchstens 1 in 1000 betrug, während die Differenz in der Uebereinstimmung

der Wasserbestimmung bei stark wasserhaltiger Kohle (10 bis 20 %) 2 bis 3 in 1000 war. Es ist nun aber leichter und weniger zeitraubend, lufttrockene Kohle zu verbrennen und die Wasserkorrektion anzubringen; der dadurch entstehende grösste denkbare Fehler kommt nicht in Betracht gegenüber den Fehlern, die durch das Umrechnen auf wasserfreie und speziell auf aschenfreie Kohle verursacht werden, was beides auf die Unvollkommenheit der Wasser- und Aschebestimmung zurückzuführen ist. Es wurde daher, um Vergleichszahlen zu erhalten, nur mit lufttrockenen Kohlen gearbeitet.

Verhalten der Asche.

Beim Lösen des Verbrennungsrückstandes einer viel Asche enthaltenden Kohle bleibt kaum etwas Unlösliches zurück; die Asche wird bei der Verbrennung meistens fast total aufgeschlossen. Was eine Korrektion für die dabei freiwerdende Wärme anbelangt, so gilt dasselbe, was schon bei der Wasserkorrektion gesagt wurde, aber in noch höherem Masse. Genannte Korrektion, die nicht nur von der Quantität, sondern auch von der Qualität der Asche abhängig ist, wird so klein sein, dass sie ganz in Wegfall kommt gegen die Fehler, die man beim Umrechnen vom Resultat auf wasser- und aschefreie Kohle macht, und diese sind zurückzuführen auf die mangelhafte Wasser- und Aschenbestimmung.

Das Trocknen der Kohle.

Nach der konventionellen Methode bestimmt man den Wassergehalt einer Kohle durch Trocknen bei 105 ° im gewöhnlichen Trockenschrank. Genauere Zahlen be-

kommt man ganz sicher, speziell bei Braunkohle, wenn man nach *Langbein* in Kohlensäurestrom trocknet, oder im Vacuum über Schwefelsäure. Das erstere dieser Verfahren wurde als das schnellere in Anwendung gebracht. Hierbei zeigte sich, dass ein gewöhnlicher, gut schliessender Trockenschrank, in dem man unten einen schnellen Strom trockener Kohlensäure einleitet, nicht genügt, wie folgende Zahlen zeigen:

Gewicht des Wägegläschens mit Tiegel,		
	plus 1,1622 gr Kohle	59,7338 gr
»	nach 2 Std. Trocknen bei	102° C. 59,6292 gr
»	» 4½ » » »	102° C. 59,6353 gr
»	» 6½ » » »	102° C. 59,6396 gr

Trocknen in einem *Paul*'schen Trockenschrank führte schon zu besser konstanten Werten. Absolut konstante Zahlen und eine Uebereinstimmung in den Resultaten von 2 bis 3 in 1000, selbst bei Braunkohle, wurden erhalten beim Trocknen im CO_2-Strom in einem *Victor Meyer*'schen Trockenschrank, der als Sandbad benutzt wurde, mit eingesetzter bedeckter Glaskapsel und versehen mit Thermoregulator. In Anwendung kam immer 1 bis 2 gr Kohle. Um Wasseranziehung während des Wägens zu verhindern, wurde der Porzellantiegel mit Kohle in ein Wägefläschchen gestellt, das mitgewogen wurde. Trocknen bei 100 ° C. und 110 ° C. gab nur eine Differenz bei Braunkohle mit einer Verbrennungswärme (wasser- und aschefrei) von weniger als 7000 Cal. Die Differenz ist umgekehrt proportional der Verbrennungswärme und betrug im Maximum, wie aus Tabelle XV ersichtlich, 0,5 %. Bei Braunkohle mit niedrigem Verbrennungswert wurde dann auch beim Trocknen auf 110° C. im CO_2-Strom

oft ein brauner Anflug am Thermometer beobachtet, sodass für die Umrechnungen die bei 100 ° C. gefundenen Werte als die richtigeren genommen wurden.

Die Aschenbestimmung.

Die Aschenbestimmungen wurden in einem Platintiegel ausgeführt, der in einer etwas schief gestellten Platte von Asbestpappe eingesetzt war, wie *Lunge* es in seinem »Taschenbuch für die Sodafabrikation« angibt. Die Uebereinstimmung der einzelnen Bestimmungen untereinander differiert, wie aus Tabelle XV ersichtlich, um 1 bis 15 im 1000. Inwieweit die Zahlen von denjenigen, die wir suchen, abweichen, lässt sich kaum vermuten; nur sei darauf hingewiesen, dass *Langbein* [1]) gefunden hat, dass man bei einer Aschenbestimmung in der Bombe wahrscheinlich je nach dem Gehalt der Kohle an Eisenkies bis über 4 Proz. weniger Asche bekommt, als im Tiegel.

Vergleich der Parr'schen Methode mit der Bombenmethode.

Eine Bombenverbrennung zu beschreiben, ist wohl überflüssig, da hieran in der Litteratur kein Mangel ist, um so mehr, als die Schwierigkeiten, auf welche gestossen wurde, schon bei der Beschreibung des Apparates angegeben sind. Eine *Parr*'sche Operation wird sehr deutlich von *Lunge* beschrieben in dem schon mehrmals zitierten Aufsatz in der »Zeitschrift für angew. Chemie« 1901, Heft 32. Nur muss bemerkt werden, dass jetzt

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 49.

allgemein Korrektionen für die Aus- und Einstrahlung während des Versuchs angebracht wurden, und dass die Wasserfüllung des Calorimeters nicht gemessen, sondern gewogen wurde. Die Verbrennungen einer gleichen lufttrockenen gesiebten Kohle nach den zwei Methoden, wurden immer hintereinander ausgeführt. [1]) Früher wurde schon mitgeteilt, dass man mit Braunkohlen und mit einigen Steinkohlen von niedrigem Verbrennungswert gute Verbrennungen erzielen konnte bei alleinigem Weinsäurezusatz, dass aber bei Steinkohlen mit hoher Verbrennungswärme für eine vollständige Verbrennung ein Persulfatzusatz wesentlich ist. Unter allen Umständen muss eine totale Verbrennung erzielt werden und ein systematisches Verhalten der verschiedenen Kohlen, geordnet nach ihren Verbrennungswärmen, kann nur dann deutlich zu Tage treten, wenn nach ein- und derselben Vorschrift verbrannt wird. Der Persulfatzusatz kann auf die Vollständigkeit der Verbrennung der Kohlen mit niedrigen Verbrennungswerten nur günstig wirken; das Verhalten des Persulfats, obwohl kein konstantes, ist durch meine früheren Versuche bekannt. Es wurden daher eine ganze Reihe Verbrennungen durchgeführt mit einem Zusatz von ½ gr Weinsäure und 1 gr $K_2S_2O_8$. Die erhaltenen Zahlen finden wir in Tabelle XV. Wie schon mitgeteilt, wurde die korrigierte Temperatursteigerung in *Parr's* Calorimeter hier nicht mit der Konstanten (3100 resp. 1550) multipliziert und der so erhaltene Wert nicht mit dem Bombenwert verglichen, sondern es wurde aus dem Bombenwert und korrigierter Temperatursteigerung im *Parr*'schen Apparat, der Koeffizient rückwärts berechnet.

[1]) Siehe Parr. Journ. Am. chem. soc. 1900, X.

In Spalte *d* der genannten Tabelle finden wir die Bombenwerte, die mit Hilfe der Zahlen für den Prozentsatz Wasser (getrocknet bei 100 ° C. im CO_2-Strom) in Spalte *b* und der Zahlen für den Prozentsatz Asche in Spalte *e* auf wasser- und aschefreie Kohle umgerechnet wurden, und dann in Spalte *f* zu finden sind. Spalte *i* gibt die totale Temperatursteigerung bei der Verbrennung von $^1/_2$ gr Kohle, $^1/_2$ gr Weinsäure und 1 gr Persulfat mit einer geeigneten Menge Na_2O_2 (10 bis 12 gr); in Spalte *j* findet man die Wasserkorrektion und die mittlere Korrektion für $^1/_2$ gr Weinsäure plus 1 gr $K_2S_2O_8$, dessen wahrscheinlicher Wert, wie wir früher gefunden haben, 0,858 ° C. + 0,191 ° C. — 0,010 ° C. [1]) = 1,039 ° C. ist, und, worauf jetzt schon aufmerksam gemacht werden kann, den Koeffizienten verhältnismässig nur wenig beeinflusst. Spalte *k* gibt die Temperatursteigerung im *Parr*'schen Calorimeter, korrigiert um die Wasserkorrektion und die mittlere Korrektion für das Zusatzgemisch, während wir in Spalte *l* die so erhaltenen Werte auf bei 100 ° C. in CO_2-Strom getrocknete und aschefreie Kohle umgerechnet finden. Spalte *g* gibt uns das Gewicht des Entzündungseisens und die dafür in Rechnung zu bringende Korrektion in Calorien, wenn wir annehmen, dass das Eisen mit 700 ° C. in die Patrone gelangt. Die durch das Eisenstückchen eingeführte Wärmemenge ist dann = Gewicht × spez. Wärme × 700. Früher wurde schon bemerkt, dass Schwankungen von 200 ° C. in der Temperatur oder 50 mgr im Gewicht des

[1]) Die Eisendrahtkorrektion wird separat angebracht. Die mittlere Korrektion für den Entzündungsdraht ist 13,9 + 9,3 = 23,3 Cal., was bei einem Wasserwert von 2123 gr, einer Temperatursteigerung von 0,010 ° C. entspricht.

Eisenstückchens praktisch nicht in Betracht kommen. In Spalte *h* findet man eine Korrektion für den Eisenverlust bei einer Verbrennung (ebenfalls in Calorien), indem angenommen wurde, dass das Eisen zu Fe_3O_4 verbrennt, obwohl, wie schon mitgeteilt wurde, Bildung einer höheren Oxydationsstufe des Eisens vor sich geht; dazu kommt noch, dass sich um das Eisenstückchen eine mehr oder weniger vollständige Schicht von Fe_3O_4 bildet. Letztere Korrektion ist also wahrscheinlich etwas zu gering. Bedenken wir, dass die Verbrennungsdauer so viel wie möglich konstant gehalten wurde, so sehen wir, dass der Eisenverlust auch eine Funktion der im Innern der Patrone erreichten Temperatur resp. der Verbrennungswärme bei konstanter Verbrennungsdauer ist, worauf übrigens schon aufmerksam gemacht worden ist. Beide letzten Korrektionen findet man in Calorien; es wurden dieselben darum an den Bombenwerten angebracht und wir finden in Spalte *m* die Bombenwerte für $^1/_2$ gr wasser- und aschenfreie Kohle, korrigiert um die beiden letzten Korrektionen. Spalte *n* gibt uns endlich den aus Spalte *l* und *m* hervorgehenden Koeffizienten, der, wie wir sehen, dem Werte 1550 zustrebt. Zur Verdeutlichung wollen wir noch die sämtlichen Operationen und die daraus folgenden Rechnungen an einem bestimmten Beispiel verfolgen. Die Saarkohle Spittel z.B. gab in der Bombe eine Verbrennungswärme von 7107,6 Cal., enthält 3,12 % Wasser und 9,75 % Asche. Die Verbrennungswärme, auf wasser- und aschefreie Kohle umgerechnet, beträgt 8157,5 Cal. (d. h. 1 gr wasser- und aschefreie Kohle würden 8157,5 Cal. geben), ausgerechnet nach folgender Proportion:

$$[100 - (9{,}75 + 3{,}12)] : 7107{,}6 = 100 : x \quad x = 8157{,}5$$

Ob es zulässig ist, die ursprüngliche lufttrockene Kohle auf wasser- und aschefreie Kohle umzurechnen, wird davon abhängen, ob die Kohle beim Trocknen alles Wasser und nur Wasser verliert, und ob dasjenige, was als Asche zurückbleibt, tatsächlich der unveränderte anorganische unverbrennliche Teil der Kohle ist. Speziell das letztere ist kaum der Fall; um vergleichbare Zahlen zu erhalten, bleibt uns aber kein anderer Weg übrig. $^1/_2$ gr der Kohle mit Na_2O_2 und einem Zusatz von $^1/_2$ gr Weinsäure und 1 gr $K_2S_2O_8$ verbrannt, gibt eine Temperatursteigerung von 3,440 ° C. Für den Zusatz von $^1/_2$ gr Weinsäure und 1 gr $K_2S_2O_8$ wird 1,039 ° C. abgezogen und für die 3,12 % hygroskopisches Wasser 0,0044 ° C., denn 500 mgr Kohle enthalten 5 . 3,12 = 15,6 mgr Wasser. 100 mgr Wasser verursachen eine Temperatursteigerung von 0,028 ° C., folglich 15,6 mgr, 0,0044 ° C. Nachdem die Korrektion für den Zusatz und die Wirkung des hygroskopischen Wassers angebracht ist, bleibt also noch eine Temperatursteigerung von 3,440 — (1,039 + 0,0044) = 2,397 ° C. Diese Temperatursteigerung, auf wasser- und aschefreie Kohle umgerechnet, gibt 2,751 ° C., ausgerechnet nach folgender Proportion:

$[100 — (9{,}75 + 3{,}12)] : 2{,}397 = 100 : x \quad x = 2{,}751$ ° C.

Die Verbrennungswärme für $^1/_2$ gr wasser- und aschenfreie Kohle finden wir nun, wenn wir die so erhaltene Temperatursteigerung mit dem zugehörigen Koeffizienten multiplizieren und von der so gefundenen Zahl die Calorien, welche wir mit und durch den glühenden Eisendraht eingeführt haben, d. h. (18,1 + 11,2) Cal. abziehen oder umgekehrt, wir finden den Koeffizienten,

wenn wir zu dem in der Bombe gefundenen Wert für $^1/_2$ gr wasser- und aschenfreie Kohle diejenige Wärmemenge addieren, welche wir mit und durch den glühenden Eisendraht eingeführt haben und den so erhaltenen Wert durch die korrigierte Temperatursteigerung diffidieren. Eine zweite Reihe Verbrennungen wurden allein mit Persulfatzusatz durchgeführt und zwar mit einer solchen Menge, dass weiterer Persulfatzusatz keine bessere Verbrennung hervorrief. Die Resultate dieser Verbrennungen finden wir in Tabelle XVI, die wieder nach abnehmenden Verbrennungswärmen der wasser- und aschefreien Kohlen angeordnet ist. In Spalte *b* finden wir die Temperatursteigerung nach der *Parr*'schen Methode, korrigiert in Spalte *d*, um die in Spalte *c* angegebene Menge Persulfatzusatz, indem die Korrektion für 1 gr $K_2 S_2 O_8$, 0,191.° C. gesetzt wurde; Spalte *e* und *f* geben uns die Eisendrahtkorrektionen in Calorien; Spalte *g* die Verbrennungswärme der wasser- und aschenfreien Kohle, aus den Bombenwerten berechnet; Spalte *h* die Bombenwerte für $^1/_2$ gr wasser- und aschenfreie Kohle plus den Eisendrahtkorrektionen. In Spalte *i* ist die korrigierte Temperatursteigerung aus Spalte *d* noch um den Einfluss des hygroskopischen Wassers korrigiert und danach in Spalte *j* auf wasser- und aschefreie Kohle umgerechnet. Spalte *k* enthält endlich die Koeffizienten. Diese Verbrennungsreihe könnte nicht weiter nach oben ausgebaut werden, weil Kohlen mit hohen Verbrennungswerten mit der praktisch maximalen Menge $K_2 S_2 O_8$ noch keine vollständige Verbrennung geben, was sich nicht nur beim Lösen des Verbrennungsrückstandes, aber auch aus den erhaltenen abweichenden Zahlen bei der Verbrennung einer solchen Kohle ergibt.

Tabelle XIV.

Verbrennung von „Anthracite Wales“ (1/2 gr) mit geeigneter Menge Na_2O_2 und verschiedener Menge $K_2S_2O_8$.

gr $K_2S_2O_8$	Temperatursteigerung	Eisenverlust	Dauer der Verbrennung	Temperatursteigerung für 1 gr $K_2S_2O_8$
7 gr	4,070	0,006	4—5 Min.	
	4,028	0,010	»	
	4,087	—	»	
	4,061			0,205 ° C.
4 gr	3,428	0,012	»	
	3,479	0,013	»	
	3,453	0,010	»	
	3,445			

Die Verbrennung war stets eine ungenügende. Der Eisendraht wird stark angegriffen. Aus dem Wert für die mittlere Temperatursteigerung für 1 gr $K_2S_2O_8$ müssen wir wohl schliessen, dass die Verbrennungen mit 7 gr $K_2S_2O_8$ keine besseren waren als die mit 4 gr $K_2S_2O_8$. Diese Reihe wurde hauptsächlich durchgeführt, um das Verhalten vom $K_2S_2O_8$ aufzuklären, und um die so vielfach angezweifelte Weinsäure als organische Substanz zu umgehen, obwohl, wie wir jetzt wissen, die Weinsäurekorrektion eine viel sichere ist, als die Persulfatkorrektion, weil sie konstant ist. Verbrennungen allein mit Weinsäure sind aber, wie schon gesagt, für Kohle mit hohem Verbrennungswert auch unvollständig, sodass eine Verbrennungsreihe, ausgeführt mit alleinigem Weinsäurezusatz, nicht mehr Glieder als eine solche mit nur Persulfat, umfassen würde. Sehen wir uns nun die Koeffizienten der beiden Tabellen an, dann finden wir, dass

diese nicht gleich gross sind, sondern mit den Verbrennungswerten der wasser- und aschenfreien Kohlen abnehmen, wie dies auch zu erwarten war. Um die Abhängigkeit der Koeffizienten von den Verbrennungswerten übersichtlich anzugeben, stellen wir sie graphisch dar, indem wir die Verbrennungswerte der wasser- und aschenfreien Kohlen als Abscisse, die Koeffizienten als Ordinate auftragen (siehe die Kurven). Den eigentümlichen Verlauf der Kurven müssen wir wohl dem Umstande zuschreiben, dass für $^1/_2$ gr Weinsäure plus 1 gr $K_2S_2O_8$ und für die variablen Mengen Persulfat eine konstante Korrektion in Abzug gebracht wurde, während die Persulfatkorrektion direkt proportional den Verbrennungswärmen ist. Hieraus geht hervor, dass die niedrigen Koeffizienten zu hoch und die höheren zu niedrig sind. Dass Kurve *b* nicht einigermassen mit Kurve *a* zusammenfällt, ist nur dadurch zu erklären, dass die mittlere Korrektion für 1 gr $K_2S_2O_8$ und die mittlere Korrektion für $^1/_2$ gr Weinsäure und 1 gr $K_2S_2O_8$ noch nicht die richtigen sind; dass beide Kurven nicht parallel laufen, muss dem Umstande zugeschrieben werden, dass die höheren Koeffizienten bei der Verbrennung mit nur Persulfat, infolge der konstanten subtraktiven Korrektion für 1 gr $K_2S_2O_8$, noch niedriger gefunden werden (und die niedrigen noch höher), weil mehr als 1 gr Persulfat zugegeben wurde. Die Kurve *b* ist daher flacher als die Kurve *a*. Die Kurve *c* nun, von welcher wir ein ganz kleines Stückchen bekommen würden, wenn wir eine Reihe von Braunkohlen mit nur Weinsäurezusatz verbrennen und hierfür die richtige Korrektion anbringen, und ein noch kleineres Stückchen, wenn wir die doppelte Menge Braunkohle, d. h. 1 gr, mit nur Na_2O_2 verbren-

nen würden, erhalten wir aus der Kurve *a*, wenn wir anstatt der mittleren Korrektion die richtige Korrektion für 1 gr $K_2S_2O_8$ und $^1/_2$ gr Weinsäure anbringen. Aus dem Verlauf dieser Kurve *c* resp. *c'*, die oben, wie es scheint, flacher sein muss als weiter unten, sehen wir, dass der Koeffizient für Substanzen mit hohen Verbrennungswerten noch am wenigsten variiert mit diesen Werten, dass das *Parr*'sche Calorimeter also für solche Substanzen (Braunkohle und Steinkohle) noch am geeignetsten ist. Wir wollen nun an der Hand der Koeffizienten resp. der Kurve *a*, herrührend von der Verbrennungsreihe mit Zusatz von $^1/_2$ gr Weinsäure und 1 gr $K_2S_2O_8$, nachsehen, wie gross die Intervalle sein dürfen, damit man, wenn man die mittleren Koeffizienten als konstant annimmt, keine Fehler macht, die $^1/_2$ % übersteigen.

Zu bemerken ist, dass die Kurve *a* flacher ist als die Kurve *c*, sodass die Intervalle hier noch grösser sein können; die eigentümliche Form der Kurve (deren Ursache wir nun kennen), d. h. das Flacherwerden in der Mitte, wird zur Folge haben, dass die mittleren Intervalle etwas grösser sein können als die äussersten. Der Tabelle XV können wir entnehmen, dass eine Differenz von ungefähr 15 Einheiten in dem Koeffizient, einem Unterschied von 1 % in dem Verbrennungswert entspricht. Die mittleren Koeffizienten dürfen also 15 Einheiten auseinanderliegen. Die Differenz der höchsten und niedrigsten Koeffizienten ist 164 Einheiten oder 11 $\times$ 15 Einheiten. Wäre die Kurve nun eine gerade Linie, welche die beiden Endpunkte verbindet und die immerhin noch flacher ist als die Kurve *c*, dann müssten wir die verschiedenen Kohlensorten in 11 gleiche Intervalle einteilen,

die dann $\frac{8689,2 - 5531,6}{11} = 287$ Cal. umfassen würden. Hier aber sind die mittleren Intervalle etwas grösser, die äussersten etwas kleiner. Bei der Kurve *c*, die man bekommt, wenn man in einer oder anderer Weise eine vollständige Verbrennung ausführt und die richtige Korrektion anbringt, darf man das zulässige Intervall wohl gleich 275 Cal. annehmen. Aus allem diesem darf man wohl schliessen, dass das *Parr*'sche Calorimeter nur dort brauchbar ist und zuverlässige Zahlen gibt, wo immer der Brennwert eines Materials von konstanter Zusammensetzung kontrolliert werden muss, als z. B. Braun- oder Steinkohle von chemisch ähnlicher Beschaffenheit; wenigstens die Zusammensetzung des organischen Teiles der Kohle soll ungefähr konstant sein. Mittelst eines Bombenwertes, auf wasser- und aschefreie Kohle umgerechnet, setzt man den Koeffizienten des Apparates fest, indem man mit solchen Zusätzen verbrennt, womit die Verbrennungen am vollständigsten sind und dafür die wahrscheinlichsten Korrektionen anbringt. Später verbrennt man dann immer genau nach dieser Methode.

Es bleibt jetzt noch übrig zu erklären, warum früher unter Anwendung des konstanten Koeffizienten 1550 bei Anthracit und Steinkohlen mit höheren Verbrennungswerten im allgemeinen gute Resultate erhalten wurden. *Parr* fand seinerzeit aus der Temperatursteigerung bei der Verbrennung von reiner Zuckerkohle mit nur Na_2O_2, dem Wasserwert vom Apparat und der bekannten Verbrennungswärme von reiner Kohle, die 8080 Cal. genommen wurde, den zugehörigen Koeffizienten gleich 1550. Später wurde gefunden, dass die Verbrennung durch Persulfatzusatz vollständiger wird; dies würde den Koeffizienten

dann noch etwas herunterdrücken. Unsere experimentell gefundene Kurve *c* umfasst Kohle von Verbrennungswärmen (wasser- und aschefrei) 5500 bis 8700 Cal. Wie weit die Kurve noch in derselben Richtung weiter geht, wissen wir nicht; soll sie aber im Punkte (1550, 8080) enden, dann muss sie sich irgendwo umbiegen. Ganz davon abgesehen, ob die natürlichen Kohlen die Umbiegung mitmachen, sehen wir doch, dass 1550 für Kohle mit hohen Verbrennungswerten ein mittlerer Koeffizient ist. Die Verbrennungswerte (wasser- und aschefrei) der früher untersuchten Kohlen variierten zwischen 7900 und 8600 Cal., wenn wir das vereinzelt stehende Braunkohlenbriquett und den englischen Anthracit mit einer Verbrennungswärme von ungefähr 9000 Cal. nicht mitrechnen. Für alle diese Kohlen ist der Koeffizient 1550 zu hoch. Dieser zu hohe Koeffizient wurde nun dadurch kompensiert, öfters überkompensiert, dass das Wasser und die Asche unberücksichtigt blieben, d. h. das Wasser und die Asche wurden als Kohle in Rechnung gezogen. Es wurde angegeben, dass die Kohle nicht mehr wie 3 % Wasser enthalten dürfte. Da jetzt für die anthracitischen Kohlen die Verbrennungswärmen leicht zu hoch werden würde, wurde die Korrektion für den hier notwendigen Zusatz von $^1/_2$ gr Weinsäure und 1 gr $K_2S_2O_8$ plus der Wärme, welche durch den Eisendraht hineingebracht wurde, 0,99 ° C. gesetzt, was entschieden viel zu wenig ist. Die Abweichungen von den mit der *Mahler*'schen Bombe erhaltenen Werten wurden dann auch meistens positiv gefunden. Nur eine belgische Kohle mit viel Asche, ein englischer Anthracit, der mit Persulfatzusatz verbrannt wurde und ein Anthracit von Wales, der ohne Persulfatzusatz verbrannt wurde

und deren Verbrennung also wahrscheinlich wohl etwas vollständiger zu erreichen war, gaben negative Abweichungen. Dass man unter den Kohlen, von denen die Verbrennungswärmen zwischen den beiden angegebenen Grenzen liegen, auf solche stossen wird, bei denen Abweichungen der *Parr*'schen Werten (ausgerechnet wie früher) von den *Mahler*-Werten, grösser als die früher angegebenen sind, ist sehr wahrscheinlich. Die früher gegebene Vorschrift wird also nicht immer zuverlässig sein und ist mit sehr viel Vorsicht zu gebrauchen.

Wichtigere Schlussfolgerungen.

1. Die zugesetzte Menge Na_2O_2 reguliert die Dauer der Verbrennung und ist von Einfluss auf die Vollständigkeit der Verbrennung. Eine vollständige Verbrennung vorausgesetzt, ist die Temperatursteigerung unabhängig von der Menge Na_2O_2. Zuviel Na_2O_2 verhindert die Verbrennung, weil nicht genügend organische Substanz vorliegt; es wirkt verdünnend. Zu wenig Na_2O_2 setzt die Verbrennungsdauer stark herab; die Temperatur im Innern der Patrone wird erhöht und es können mehr oder weniger heftige Explosionen auftreten.

2. Die Temperatursteigerung, die durch den in gewissen Fällen unvermeidlichen Zusatz von $K_2S_2O_8$ verursacht wird, ist direkt proportional der im Innern der Patrone erreichten Temperatur, oder bei konstanter Dauer der Verbrennung direkt proportional der Verbrennungswärme. Genannte Temperatursteigerung variiert bei Braun- und Steinkohle zwischen 0,180 ° C. und 0,200 ° C. und kann im Durchschnitt 0,191 ° C. gesetzt werden.

Die mittlere Korrektion für $^1/_2$ gr Weinsäure und 1 gr $K_2S_2O_5$ muss dann bei der Verbrennung von Kohlen 1,039 ° C. genommen werden.

3. Man darf die Kohle lufttrocken anstatt trocken verbrennen, indem man für das hygroskopische Wasser eine Korrektion anbringt. Die Einwirkung des hygroskopischen Wassers auf das Na_2O_2 vor der Verbrennung kann vernachlässigt werden; die Korrektion hierfür bei der Verbrennung beträgt für 0,1 gr, 0,028 ° C.

4. Es ist nötig, den empirischen Koeffizienten auf wasser- und aschefreie Kohle zu beziehen.

5. Der Koeffizient ist eine verhältnismässig einfache Funktion des Verbrennungswertes der wasser- und aschenfreien Kohle. Die Aenderung dieses Koeffizienten mit den Verbrennungswerten ist aber, wie man die Verbrennung auch führt, so gross, dass das *Parr*'sche Calorimeter nur dort in Anwendung kommen kann, wo immer ziemlich gleichartige Sorten Braun- oder Steinkohle und auch anderes Brennmaterial kontrolliert werden muss. Die Zusammensetzung des organischen Teils des Brennmaterials muss ungefähr konstant sein.

a	b	c	d	e	f
Art der Kohle	Wasser, in %, (getrocknet bei 100 ° C. im CO_2-Strom)	Wasser in % (getrocknet bei 110 ° C. im CO_2-Strom)	Verbrennungswärme (Bombenwert) Cal.	Asche in % (im Pt.-Tiegel) (2 Std.)	Verbrennu (Bomb umgerech wasse aschenfrei Ca
Belgisches Briquett	1,32 / 1,34 } 1,33	—	7863,8	8,17	8689
Ruhrkohle I . . .	0,95 / 0,93 } 0,94	—	7947,5 / 7959,8 / 7957,8 } 7955,0	6.54	8599
Ruhrkohle II . . .	1,68 / 1,65 } 1.67	—	7455,0	9,91 / 9,96 } 9.93	8433
Christiania Zeche .	11.44 / 11,39 } 11.41	11.42	6391,4 / 6438.7 } 6415.0	10,32 / 10.31 } 10,31	8194
Sahrkohle Spittel .	3,13 / 3.12 } 3,12	—	7107,6	9,72 / 9,79 } 9.75	8157
Sächsische Kohle I .	9.16 / 9,13 } 9.15	9,15	6393.2 / 6422.5 } 6407.8	12.28	8153
Sächsische Kohle II	5.17 / 5.18 } 5,17	—	6607,9 / 6577.5 } 6592.7	9,40	7717
Böhm. Braunkohle I	13,69 / 13,71 } 13,70	13.70	6055.1 / 6066.3 } 6060.7	4.67 / 4,72 } 4,70	7427
Böhm. Braunkohle II	16,92 / 16,92 } 16.92	16,92	5532.6 / 5533,0 } 5532.8	4.19 / 4.16 } 4,17	7017
Ostracher Torfbriq.	15.62 / 15.66 } 15.64	15,68 / 15,69 } 15.68	5568.0 / 5589.4 } 5578,7	4,17 / 4,24 } 4.20	6953
Böhm. Braunkohle III	15.37 / 15,38 } 15.37	15,44 / 15,40 } 15,42	5517.1 / 5483.1 } 5500.1	5,58	6957
Braunkohle-Briquett	15.96 / 15.91 } 15.93	16.15	4703,1 / 4699,6 } 4701,4	9,78 / 9,84 } 9.81	6337
Sächs. Braunkohle .	22.61 / 22,65 } 22,63	22.86 / 22,87 } 22,86	4575,5	4,82	6307
Bayer. Braunkohle .	18.21 / 18,17 } 18.19	18.69 / 18,65 } 18,67	3800,8	13.10	5537

g	h	i	j	k	l	m	n
Gewicht tzündungseisen nd Korrektion afür in Cal. mp. 700 ° C	Eisenverlust in Parr's Calorimeter und Korrektion dafür in Cal. Verbrennung zu Fe_3O_4	Temperatursteigerung in Parr's Calorimeter 0,5 gr Kohle 0,5 gr Weinsäure 1,0 gr $K_2S_2O_8$ ° C.	Wasserkorrekt. (getrockn. bei 100 ° C.) für Parr's Calorimtr. + konst. Korr. für den Zusatz ° C.	i—j ° C.	K umgerechn. auf bei 100 ° C. getrockneter u. aschenfr. Kohle ° C.	$d + g + \frac{h}{2}$ Cal.	Koeffizient
,183 ,170 } 0,176	0,013 0,015 } 0,014	3,614 3,6145 } 3,614	0,0019 1,039 1,041	2,573	2,843	4381,8	1541
14,8 Cal.	22,4 Cal.						
,137 ,126 } 0,131	0,011 0,011 } 0,011	3,6585 3,611 } 3,660	0,0013 1,039 1,040	2,620	2,832	4328,3	1528
11,0 Cal.	17,6 Cal.						
242 2515 } 0,237	0,0105 0,0095 } 0,010	3,551 3,5545 } 3,553	0,0023 1,039 1,055	2,512	2,841	4252,5	1497
19,9 Cal.	16,0 Cal.						
,167 ,174 } 0,171	0,0055 0,007 } 0,0062	3,268 3,2695 } 3,269	0,0159 1,039 1,055	2,214	2,828	4121,95	(1458)
14,5 Cal.	10,0 Cal.						
,209 ,222 } 0,215	0,008 0,006 } 0,007	3,438 3,443 } 3,440	0,0044 1,039 1,043	2,397	2,751	4108,05	1493
18,1 Cal.	11,2 Cal.						
,222 ,217 } 0,2195	0,005 0,0055 } 0,0052	3,227 3,2245 } 3,226	0,0128 1,039 1,052	2,174	2,766	4104,75	1481
18,5 Cal.	8,5 Cal.						
,1225 ,127 } 0,1247	0,005 0,0045 } 0,0047	3,2935 3,2937 } 3,2936	0,0072 1,039 1,046	2,247	2,630	3876,5	1474
10,5 Cal.	7,5 Cal.						
0,162 0,158 } 0,160	0,004 0,004 } 0,004	3,173 3,1675 } 3,170	0,0192 1,039 1,058	2,112	2,588	3733,65	1443
13,5 Cal.	6,5 Cal.						
0,088 0,086 } 0,087	0,002 0,003 } 0,0025	2,978 2,980 } 2,979	0,0237 1,039 1,063	1,916	2,428	3517,25	1448
7,5 Cal.	4,0 Cal.						
,182 ,1865 } 0,184	0,005 0,0045 } 0,0047	3,0097 3,0045 } 3,007	0,0219 1,039 1,061	1,946	2,427	3502,7	1443
15,5 Cal.	7,5 Cal.						
0,157 0,161 } 0,159	0,004 0,004 } 0,004	2,992 2,9915 } 2,992	0,0216 1,039 1,061	1,931	2,442	3498,85	1433
13,5 Cal.	6,5 Cal.						
,137 ,143 } 0,1405	0,0035 0,003 } 0,0032	2,7215 2,7215 } 2,7215	0,0226 1,039 1,062	1,659	2,234	3182,5	1425
12,0 Cal.	5,0 Cal.						
,1455 ,148 } 0,147	0,002 0,0025 } 0,002	2,6845 2,683 } 2,684	0,0320 1,039 1,071	1,613	2,223	3168,85	1423
12,5 Cal.	3,0 Cal.						
,1515 ,151 } 0,153	0,0035 0,0025 } 0,003	2,455 2,4535 } 2,454	0,0261 1,039 1,065	1,389	2,021	2783,8	1377
13 Cal.	5,0 Cal.						
ittel 13,9 Cal.	**Mittel 9,3 Cal.**						

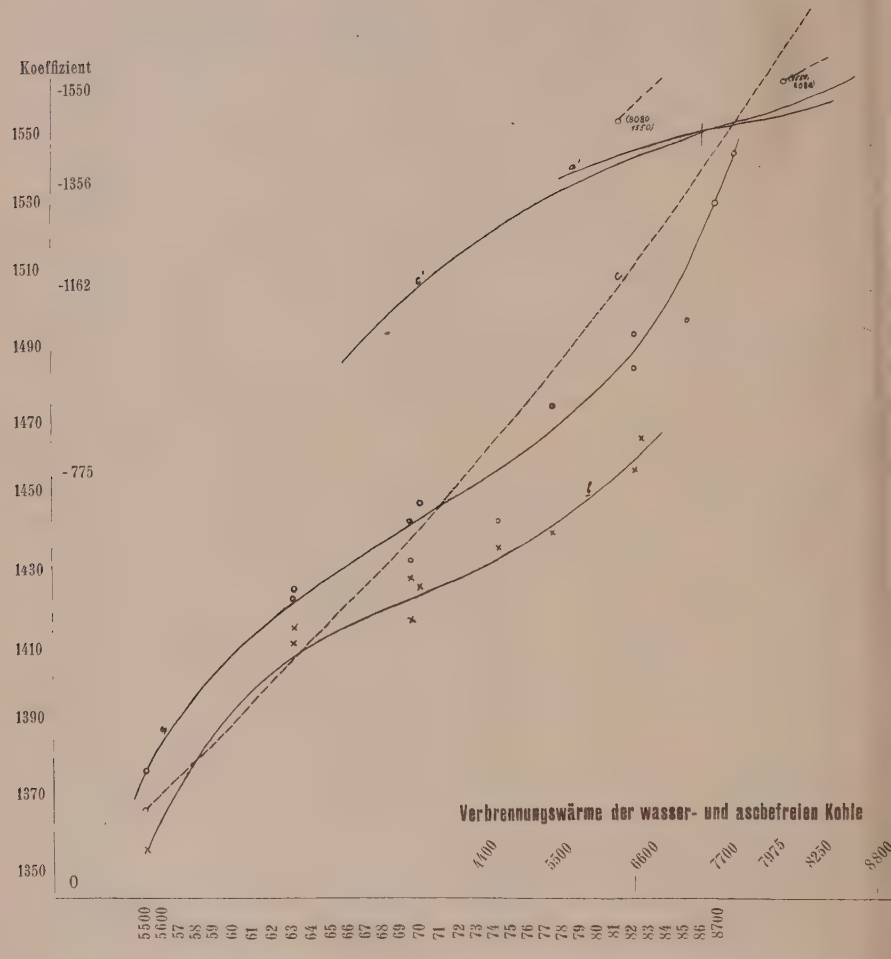
Tabelle XVI.

Zusatz: verschiedene

a	b	c	d	e
Art der Kohle	Temperatur-steigerung in Parr's Calorimeter	Zugesetzte Menge $K_2S_2O_8$ und Korrektion dafür (Korr. für 1 gr $K_2S_2O_8$ = 0,191 ° C)	b—c	Gewicht Entzündungseisen und Korrektion dafür in Cal. Temp. 700 ° C.
	° C.	° C.	° C.	gr
Belgisches Briquett	-	—	—	—
Ruhrkohle I . . .	—	—	—	—
Ruhrkohle II . . .	—	—	—	—
Christiania Zeche .	2,603	2 gr 0,382	2,221	0,240 / 0,2345 } 0,237 20,0 Cal.
Saarkohle Spittel .	—	—	—	—
Sächsische Kohle I .	3,181	5 gr 0,955	2,226	0,191 / 0,196 } 0,193 16,0 Cal.
Sächsische Kohle II	2,8815	3 gr 0,573	2,3085	0,114 / 0,109 } 0,111 9,5 Cal.
Böhm. Braunkohle I	2,717	3 gr 0,573	2,144	0,2245 / 0,2215 } 0,223 19,0 Cal.
Böhm. Braunkohle II	2,744	4 gr 0,764	1,980	0,237 / 0,242 } 0,240 20,0 Cal.
Ostracher Torfbriq.	2,560	3 gr 0,573	1,987	0,173 / 0,1655 } 0,169 14,0 Cal.
Böhm. Braunkohle III	2,737	4 gr 0,764	1,973	0,153 / 0,1465 } 0,150 12,5 Cal.
Braunkohle-Briquett	2,265	3 gr 0,573	1,692	0,1295 / 0,132 } 0,131 11,0 Cal.
Sächs. Braunkohle .	2,046	2 gr 0,382	1,664	0,212 / 0,210 } 0,211 17,5 Cal.
Bayer. Braunkohle .	1,821	2 gr 0,382	1,439	0,217 / 0,2165 } 0,217 18,0 Cal.

Mengen $K_2S_2O_8$.

f	g	h	i	j	k
Eisenverlust in Parr's Calorimeter und Korrektion dafür (Verbrannt zu Fe_2O_3)	Bombenwert umgerechnet auf wasser- (100° C. getrockn.) und aschefreie Kohle	e + $g_{1,2}$ + f	b minus die Wasser-korrektion	i umgerechnet auf wasser- (100° C. getrockn.) und aschefr. Kohle	Koeffizient
gr	Cal.	Cal.	° C.	° C.	
—	8689,2	—	—	—	—
—	8599,4	—	—	—	—
—	8433,2	—	—	—	—
0,0055 / 0,0055 / 0,0055 9,0 Cal.	8194,9	4126,4	2,221 0,016 2,205	2,817	1465
—	8157,5	—	—	—	—
0,0045 / 0,005 / 0,005 8,0 Cal.	8155,5	4101,7	2,226 0,013 2,213	2,816	1457
0,006 / 0,006 / 0,006 9,5 Cal.	7717,0	3877,5	2,3085 0,0072 2,301	2,693	1440
0,003 / 0,0045 / 0,004 6,5 Cal.	7427,3	3739,1	2,144 0,019 2,125	2,604	1436
0,005 / 0,005 / 0,005 8,0 Cal.	7011,5	3533,7	1,980 0,024 1,956	2,479	1426
0,003 / 0,0045 / 0,004 6,5 Cal.	6959,4	3500,2	1,987 0,022 1,951	2,451	1428
0,0025 / 0,0035 / 0,003 5,0 Cal.	6957,7	3496,3	1,973 0,022 1,951	2,468	1417
0,0025 / 0,0025 / 0,0025 4,0 Cal.	6331,0	3180,5	1,692 0,023 1,669	2,247	1415
0,002 / 0,002 / 0,002 3,0 Cal.	6306,7	3173,8	1,664 0,032 1,632	2,249	1411
0,0025 / 0,0025 / 0,0025 4,0 Cal.	5531,6	2787,8	1,439 0,026 1,413	2,056	1356


Koeffizient
-1550
1550
-1356
1530
1510
-1162
1490
1470
-775
1450
1430
1410
1390
1370
1350
0
Verbrennungswärme der wasser- und aschefreien Kohle
4400
5500
6600
7700
7975
8250
8800
5500
5600
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
8700

Zweiter Teil.

Vergleichung der Methoden

zur

Bestimmung von Kohlensäure

neben Chlor.

Bestimmung von Kohlensäure neben Chlor.

Einleitung.

Elektrolytisches Chlorgas enthält bekanntlich immer Kohlensäure, deren Quantität bisweilen 5 % und noch mehr beträgt und in erster Linie von der Qualität der Kohlenanode abhängig ist. Nicht nur für elektrolytisches Chlorgas, sondern für jedes Chlorgas, das zur Chlorkalkfabrikation verwendet wird, ist die genaue Kenntnis des CO_2-Gehaltes wichtig. Die älteren Methoden zur Bestimmung von Kohlensäure in Chlorgas sind alle mehr oder weniger umständlich. *Hasenclever* [1]) bestimmt Kohlensäure in Deacongase, indem er ein bestimmtes Gasvolumen (20 l) durch ammoniakalische Bariumchloridlösung hindurchleitet, danach die Flüssigkeit erhitzt, abfiltriert, und dann entweder das Bariumcarbonat direkt glüht oder in Salzsäure löst und als Bariumsulfat fällt. Nach *Sieber* [2]) ist diese Methode nur für schwache, höchstens 10-prozentige Chlorgase anzuwenden, was allerdings bei Deacongase immer zutrifft. Bei reicheren Gasen ist sie wegen der Löslichkeit von Bariumcarbonat in Bariumchloridlösung unbrauchbar. Er schreibt darum vor, das Gas in Natronlauge zu absorbieren, das Natrium-

[1]) Lunge. Chem. techn. Analyse I, S. 436.
[2]) Chem. Ztg. 1895, 1693.

hypochlorit durch Natriumarsenit zu entfernen und die CO_2 dann durch Schwefelsäure auszutreiben, oder, weil dies unbequem ist (und bei kleinen Mengen von CO_2 unsicher), da man die CO_2 vorher in allen Reagentien bestimmen muss, die Gase in Natronlauge von bekanntem CO_2-Gehalt zu absorbieren, das NaOCl durch Kochen mit Kobaltoxyd zu zerstören und die CO_2 dann durch Schwefelsäure auszutreiben. Das Gas wird, um noch vorhandenes Chlor zurückzuhalten, durch Jodkaliumlösung geleitet, die vorher mit Kohlensäure und Luft gesättigt wird, und dann in einem kalt gehaltenen Kaliapparat das Kohlendioxyd zurükgehalten. Hierzu bemerkt *Lunge* (Soda-Ind. III, 698), dass man das Gas selbstverständlich vorher noch trocknen müsse, und dass das ohnehin recht komplizierte Verfahren bei kleinen Mengen von CO_2 durch die vorgeschriebene Sättigung der Jodkaliumlösung mit diesem Gase ganz unsicher werde. Es schlägt darum vor, die Gase in NaOH zu absorbieren, das Hypochlorit durch Kochen mit Ammoniak völlig zu zerstören und dann die CO_2 in bekannter Weise zu bestimmen. *Treadwell*[1]) gibt in seinem »Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie« eine Methode an, die schon viel einfacher ist und die anscheinend nur den Nachteil hat, dass sie eine Differenzmethode ist. Er füllt eine *Winkler*'sche Gasburette, dessen Volumen von Hahn zu Hahn genau ermittelt ist mit den vollkommen trocknen Gasen, notiert Temperatur und Barometerstand, bringt 5 %ige Natronlauge hinein, welche das Kohlendioxyd und das Chlor absorbiert, nivelliert und liest ab. Der nicht absorbierte Gasrest, von dem angewandten Gasvolumen

[1]) Band II, S. 514.

abgezogen, gibt das Volumen des Chlors plus Kohlensäure an. Ist das Volumen des feuchten Gasrestes gross, so muss der Partialdruck des Wasserdampfes berücksichtigt werden. Die Absorptionslauge wird nun in ein Becherglas gespült, mit Ueberschuss $N/_{10}$ arsenige Säure versetzt, danach mit Salzsäure und Phenolphtalein genau neutralisiert und mit $N/_{10}$ Jodlösung zurücktitriert. Die der verbrauchten Menge $N/_{10}$ Arsenigesäure entsprechende Menge Chlor wird in ccm bei Anfangstemperatur und Barometerstand ausgedrückt. Dieses Volumen, von dem vorher gefundenen Volumen Chlor plus Kohlensäure abgezogen, gibt das Volumen Kohlensäure. Wie schon gesagt, ist die Methode keine direkte. Sie setzt weiter noch voraus, dass sich bei Anwendung von 5 %iger Natronlauge kein Chlorat bildet, was aber, wie wir sehen werden, nicht zutrifft. *Adolph*[1] benutzt folgende bekannte quantitative Reaktion: $KOCl + H_2O_2 = KCl + H_2O + O_2$, indem er ein bestimmtes Gasvolumen in konz. Kalilauge von bekanntem Kohlensäuregehalt auffängt, danach verdünnt, das gebildete Hypochlorit mit neutraler Wasserstoffsuperoxydlösung zerstört und in der chlorkaliumhaltigen Lauge die Kohlensäure durch Titration nach *Cl. Winkler* bestimmt. Seine Vorschrift ist nur eine rohe, aber für seinen damaligen Zweck eine genügende. Im folgenden werden nun die beiden letzten technisch in Betracht kommenden analytischen Methoden zur Bestimmung von Kohlensaure neben Chlor geprüft und verglichen, wobei letztere Wasserstoffsuperoxydmethode noch insoweit modifiziert wird, dass das CO_2 der chloridhaltigen Lauge nicht nach *Winkler*, sondern

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 44, 1901.

nach *Lunge* und *Marchlewski* im Kohlensäureapparat bestimmt wurde und dann als dritte Methode hinzukommt. Die beiden ersten Methoden wurden mit letzterer verglichen, weil diese wohl die zuverlässigste ist. Die von *Cl. Winkler*[1]) vorgeschlagene Methode wurde, weil dieselbe höchstens annähernde Resultate geben kann, nicht berücksichtigt. In der »Zeitschrift für angew. Chemie« 31, 1902 gibt *Winteler* an, wie man die schädliche Wirkung der CO_2 bei der Chlorkalkdarstellung beseitigen kann. Seine Arbeit macht einen Vergleich der verschiedenen Methoden zur Bestimmung von CO_2 in Chlorgase um so interessanter.

Bestimmung von Chlor in Chlorgasen.

Die Methode von *Treadwell* zur Bestimmung von CO_2 neben Chlor setzt voraus, dass die Chlorbestimmung eine einwandfreie sei. Es wurde daher diese Chlorbestimmung mit anderen quantitativen verglichen. Hiezu wurden zwei *Bunte*-Buretten, deren Inhalt, einschliesslich der Hahnfüllungen, genau ermittelt wurde, in der Weise hintereinander geschaltet, dass das untere Ende der einen mit dem Becher der anderen in Verbindung stand und in einem Glasgasometer über gesättigte Kochsalzlösung aufbewahrtes, ungefähr 50 volumenprozentiges Chlorgas, vorher durch konz. Schwefelsäure scharf getrocknet, einige Zeit hindurchgeleitet. Dann wurden die beiden äussersten Hähne geschlossen, das Gas einige Minuten sich selbst überlassen und danach die beiden inneren Hähne zugedreht. Bestimmungen von Chlor in beiden

[1]) Winkler, Techn. Gasanalyse, III. Aufl., S. 93.

Buretten nach einer und derselben Methode zeigten, dass beide dasselbe homogene Gasgemisch enthielten. Der Chlorgehalt des Gases wurde jetzt nach den verschiedenen Methoden in beiden Buretten bestimmt.

Methode I. Prinzip: Absorbieren mit Natronlauge. Titrieren mit arseniger Säure.

Aus dem Becher und der unteren Stütze der gefüllten Bürette wird das Chlorgas vertrieben. Der Becher wird einige Male mit destilliertem Wasser ausgespült und dann mit ungefähr 45 ccm einer ungefähr N/5 Natronlauge gefüllt. Man öffnet vorsichtig den oberen Hahn, wodurch die Natronlauge zuerst langsam und danach rasch hineingesaugt wird. Wenn fast alle Natronlauge darin ist, schliesst man den oberen Hahn wieder, schüttelt durch, und lässt die Lauge in einen Messkolben von 200 ccm oder in ein Becherglas ab, indem man zuerst den oberen und danach den untern Hahn öffnet; man spült die Bürette mit destilliertem Wasser nach, wozu man, wenn dieselbe fettfrei ist, nur wenig braucht und titriert in ersterem Falle je 50 ccm, im zweiten alles mit N/10 arseniger Säure.

Methode II. Prinzip: Absorbieren mit NaOH. Zerstörung des Hypochlorits durch H_2O_2 und titrieren mit Salzsäure.

Aus einer Bürette lässt man in den ausgespülten Becher der *Bunte*-Bürette genau 45 ccm einer N/5 NaOH, welche zuvor mit N/5 Salzsäure, unter Anwendung von Methylorange als Indicator, titriert wurde, öffnet wieder den oberen Hahn, lässt fast alles NaOH hinein, schüttelt die Bürette durch, gibt dann, je nach dem Gehalt der Chlorgase an Chlor, 5 bis 10 ccm 3-gewichtsprozentiges neutrales Wasserstoffsuperoxyd (selbst destilliert oder erhalten durch Verdünnen des 30-

gewichtsprozentigen *Merck*'schen Produktes) in das Bechergefäss und öffnet den oberen Hahn vorsichtig. Ist fast alles H_2O_2 in der Bürette, so schliesst man den Hahn wieder, schüttelt durch, lässt den Inhalt der Bürette ab in ein Becherglas, spült Bechergefäss und Bürette aus mit destilliertem Wasser und titriert den Inhalt des Becherglases mit N/5 Salzsäure und Methylorange. Aus der Differenz der in beiden Fällen verbrauchten Anzahl ccm N/5 Salzsäure berechnet man die Menge Chlor. Bildung von Chlorat hat hier keinen Einfluss auf die Richtigkeit des Resultates.

Methode III. Nach Vorschlag von Prof. *Lunge* wird folgende bekannte quantitative Reaktion benutzt: $KJ + Cl = KCl + J$ und das Jod wird titriert mit N/10 As_2O_3.

In dem ausgespülten Becher der Gasbürette bringt man 25 ccm einer frisch bereiteten 20 %igen KJ-Lösung, öffnet den Hahn und lässt fast alles in die Bürette hinein. Man schüttelt tüchtig durch und lässt den Inhalt der Bürette ab in einen Messkolben von 200 ccm oder in ein Becherglas, spült nach, zuerst mit KJ-Lösung, danach mit destilliertem Wasser und titriert in ersterem Falle je 50 ccm, im zweiten alles mit N/10 As_2O_3.

Methode IV. Prinzip: Man benutzt folgende Reaktion $H_2O_2 + Cl \rightleftarrows 2\,HCl + O_2$ und titriert die gebildete Salzsäure mit N/5 NaOH.

Das Volumen Chlor wird hier ersetzt durch ein gleiches Volumen Sauerstoff; von einer Volumenverminderung ist hier also keine Rede und können die Absorptionsmittel daher nicht ohne weiteres eingesogen werden. Um nun doch die *Bunte*-Bürette, einen bereits existierenden, überall zugänglichen Apparat, benützen zu können, wurde letztere mit einem

Kautschukpfropfen versehen, durch den ein Glasrohr mit Glashahn geht, wie aus der Figur ersichtlich. In das ausgespülte Bechergefäss *p* bringt man 5 bis 10 ccm

neutrales 3 gewichtsprozentiges Wasserstoffsuperoxyd, setzt den Aufsatz auf, und erzeugt in *p* ein Vacuum, schliesst dann *c* und öffnet *a* so weit, dass die Gasblasen langsam durch die H_2O_2-Lösung aufsteigen. Hat der Druck sich ausgeglichen, dann schüttelt man lange und tüchtig, nachdem man *a* wieder zugedreht hat, damit alles sich in *p* befindende Gas sich mit dem H_2O_2 umsetzt. Dann öffnet man *a* und danach einen Moment *c*, wodurch durch den Druck der Aussenluft fast alles H_2O_2 in die Bürette getrieben wird. Man schüttelt dann wieder gut und lange, indem man alle drei Hähne verschlossen hält, spült danach den Inhalt in ein Becherglas und titriert die gebildete Salzsäure mit N/5 NaOH und Methylorange, oder setzt Ueberschuss N/5 NaOH zu und titriert zurück mit N/5 HCl und Methylorange. Versuche, das Chlorgas durch ein Zehnkugelrohr mit Wasserstoffsuperoxydlösung zu leiten, geben nur bei sehr langsamem Durchleiten befriedigende Resultate. Die Reaktion ist bei Abwesenheit von Alkali und bei der hier genommenen Konzentration der H_2O_2-Lösung eine sehr langsame.

Die vier beschriebenen Methoden wurden nun unter sich verglichen. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle gegeben.

Versuch	Methode I N/5 Na OH Na OCl N/10 As2 O3	Methode II N/5 Na OH NaOCl + H2O2 N/5 HCl	Methode III KJ + Cl = KCl + J N/10 As2 O3	Methode IV H2O2 + Cl2 ⇄ 2 HCl + O2 N/5 Na OH
1	230,4 mgr Cl	237,4 mgr Cl	—	—
2	249,4 „ „	257,6 „ „	—	—
3	243,8 „ „	251,9 „ „	—	—
4	197,3 „ „	—	203,8 mgr Cl	—
5		202,0 „ „	—	201,2 mgr Cl
6	—	258,7 „ „	—	258,1 „ „
7	—	234,1 „ „	233,4 „ „	—

Aus diesen Zahlen darf man wohl schliessen, dass Methode I, d. h. die Methode, welche die Grundlage der von *Treadwell* vorgeschlagenen CO_2-Bestimmung in Chlorgase bildet, zu geringe Zahlen gibt, infolge Chloratbildung. Diese wird bei meinen Versuchen noch geringer als bei *Treadwell* seine, weil hier N/5 NaOH angewandt wurde, während *Treadwell* 5 %ige Na OH, d. h. eine 6mal konzentriertere Lösung benutzt, die mehr Chlorat bilden wird. Die vierte Methode ist, weil am umständlichsten, nicht zu empfehlen. Sie gibt wahrscheinlich etwas zu niedrige Zahlen. Die Differenz übersteigt aber den Versuchsfehler wohl nicht. Die Reaktion ist eine sehr langsame, aber bei angegebenen Konzentrationsverhältnissen praktisch wohl eine quantitative.

Vergleichung der Methoden zur CO_2-Bestimmung neben Chlor.

Wie wir jetzt wissen, ist die Methode zur Bestimmung von CO_2 in Chlorgase, so wie *Treadwell* sie an-

gibt, nicht brauchbar infolge Chloratbildung. Wir müssen das Chlor nach einer Methode bestimmen, wobei Chloratbildung nicht zu befürchten ist oder nicht schadet, z. B. nach Methode II oder Methode III. Wollen wir die Differenzmethode beibehalten, dann brauchen wir jetzt in beiden Fällen für eine Bestimmung nicht eine, sondern 2 Büretten, was das Verfahren schon umständlicher macht. Im folgenden werden nun die drei technisch in Betracht kommenden Methoden zur Bestimmung von CO_2 neben Chlor beschrieben und verglichen. Das Gasgemisch von Chlor, CO_2 und Luft wurde in einem Glasgasometer über gesättigter Na Cl-Lösung aufbewahrt, gewaschen, durch konz. H_2SO_4 scharf getrocknet und durch hintereinander geschaltete, gut gereinigte und trockene *Bunte*-Büretten geleitet, wie bei den Chlorbestimmungen schon angegeben wurde. Beim Verschliessen der Büretten notiert man sich Temperatur und Barometerstand.

Methode I. (Die Differenzmethode. Das Chlor wird bestimmt mittelst KJ und titrieren vom ausgeschiedenen Jod.)

In einer Bürette bestimmt man mittelst KJ-Lösung das Chlor und rechnet es um auf ccm bei Anfangsdruck und Anfangstemperatur.[1]) In einer zweiten kalibrierten Bürette bestimmt man das Volumen Chlor plus CO_2. Hierzu entfernt man aus dem Becher und der unteren Glasstütze das Gas, füllt letztere mit der ungefähr N/5 Na OH und verbindet dieselbe dann mittelst Schlauch mit einem mit derselben Lauge gefülltem Nivellierrohr und so, dass keine Luft eingeschlossen wird. In

[1]) Man kann das Chlor auch bestimmen nach Methode II.

den oberen, gut ausgespülten Becher gibt man dann 10 bis 20 ccm der Lauge, öffnet den oberen Hahn und lässt die Hauptmenge hineinfliessen. Dann schliesst man den oberen Hahn, öffnet den unteren, stellt auf gleiches Niveau, schliesst den unteren Hahn wieder, schüttelt, nivelliert nach einiger Zeit und liest ab. [1]) Der nicht absorbierte Gasrest, von dem augewandten Gasvolumen abgezogen und reduziert auf Anfangstemperatur und Anfangsbarometerstand, gibt uns das Volumen Chlor plus Kohlendioxyd. Ziehen wir hiervon das Volumen Chlor bei derselben Temperatur und Barometerstand ab, so erhalten wir das Volumen CO_2, das jetzt nach Belieben umgerechnet werden kann in Volumenprozenten oder mgr.

Methode II. (Prinzip von *Adolph* in einer *Bunte*-Bürette.)

In dem gut ausgespülten Becher, der mit den Gasen gefüllten *Bunte*-Bürette bringt man genau 45 ccm einer titrierten ungefähr N/5 NaOH, in der man eine Kohlensäurebestimmung nach *Winkler* gemacht hat. Man öffnet den oberen Hahn, lässt fast alles hineinfliessen, schliesst denselben wieder, schüttelt durch, gibt 5 bis 10 ccm 3 gewichtsprozentiges H_2O_2 in den Becher, lässt diese vorsichtig hinein, schüttelt noch einmal und lässt ab in einen Messkolben von 200 ccm. Man spült mit kohlensäurefreiem Wasser nach und füllt hiermit auf bis zur Marke. In der Lösung bestimmt man dann durch Titration von je 50 ccm die Kohlensäure nach *Winkler*.

[1]) Wir dürfen im allgemeinen nicht das Volumen des feuchten Gasrestes von dem Volumen des trockenen Anfangsgases abziehen. Bei der Reduktion des Gasrestes auf Anfangstemperatur und Anfangsbarometerstand berücksichtigen wir also den Partialdruck des Wasserdampfes, vernachlässigen aber den Umstand, dass die Sperrflüssigkeit nicht Wasser, sondern N/5 Lauge ist.

Zu bemerken ist noch, dass die reine käufliche Wasserstoffsuperoxydlösung von *Merck* auf 3 gewichtsprozentige verdünnt (in diesem Falle mit CO_2-freiem Wasser) gegenüber Methylorange neutral reagiert.[1]) H_2O_2 ist zwar eine Säure, aber eine schwache.

Methode III. Prinzip von *Adolph* in einer *Bunte*-Bürette, insoweit modifiziert, dass die Kohlensäurebestimmung nach der Methode von *Lunge* und *Marchlewski* ausgeführt wird.

In der zur Verwendung kommenden Lauge macht man eine CO_2-Bestimmung im Kohlensäureapparat (siehe »Zeitschrift für ang. Chemie« 1891, pag. 229). In der, nach der Absorption mit H_2O_2 versetzten Absorptionslauge, macht man ebenfalls eine CO^2-Bestimmung im Kohlensäureapparat. Die Differenz dieser beiden Bestimmungen, umgerechnet auf Anfangstemperatur und Anfangsbarometerstand, gibt uns die vorhandene Menge Kohlensäure in ccm, die wieder nach Belieben in Volumenprozenten oder mgr umgerechnet werden kann[2]).

Es braucht kaum gesagt zu werden, dass man zum Ausspülen der Bürette möglichst wenig und kohlensäurefreies Wasser gebrauchen muss und dass die verwendete Salzsäure mit kohlensäurefreiem Wasser verdünnt werden soll. Die Methode setzt den Besitz eines Kohlensäurebestimmungsapparates nach *L.* und *M.* voraus. Sie muss genauer sein, wie die beiden vorhergehenden Methoden, weil sie, im Gegensatz zur Methode I, eine direkte ist und weil die CO^2-Bestimmung nach *Lunge* und *Marchlewski* bekanntlich genauer ist als die nach *Winkler*.

[1]) Gegenüber Phenolphtaleïn reagiert sie praktisch auch neutral.

[2]) Der Partialdruck des Wasserdampfes wird auch hier wieder berücksichtigt.

Es wurden daher die beiden vorhergehenden Methoden mit dieser verglichen. Das Resultat dieses Vergleiches gibt folgende Tabelle. Das analysierte Gas enthielt 50 bis 70 Volumenprozent Chlor.

Versuch	**Methode I** (Differenzmethode)	**Methode II** Prinzip von *Adolf* unter Anwendung einer *Bunte*-Bürette	**Methode III** (modifizierte Methode von *Adolf*)
1	—	33,77 mgr CO_2	32,02 mgr CO_2
2	—	34,50 » »	33,05 » »
3	21,42 mgr CO_2	—	21,03 » »
4	24,03 » »	—	23,70 » »

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Methoden I und III, was die Genauigkeit anbelangt, gleichwertig sind. Von diesen beiden ist für genaue Bestimmungen die Methode III, weil sie eine direkte Methode ist, weniger kompliziert ist und weniger zu rechnen gibt, wenn ein Kohlensäureapparat vorhanden ist, vorzuziehen. Die Methode II ist von allen dreien die einfachste. Für eine technische Analyse dürfte ihre Genauigkeit genügend sein.

Als technische Schnellmethode wurde noch die folgende ausprobiert: 100 ccm der Füllung, der mit dem Gasgemisch gefüllten Bürette, wird über gesättigter Kochsalzlösung abgelesen und die Temperatur notiert. Dann saugt man die Na Cl-Lösung so weit wie möglich ab und lässt unten käufliche 10 volumenprozentige H_2O_2-Lösung hinein, schüttelt tüchtig und saugt die H_2O_2-Lösung wieder so vollständig wie möglich ab. Danach lässt man saure K Mn O_4-Lösung (N/2) hinein, um das H_2O_2, das noch vorhanden ist, zu zerstören; die saure $KMnO_4$-Lösung wird abgesaugt und das Volumen wieder über

gesättigter Na Cl-Lösung abgelesen, indem die Temperatur wieder notiert wird. Die Na Cl-Lösung wird danach entfernt, NaOH-Lösung (1 zu 2) hineingebracht, um die CO_2 zu absorbieren und zum Schluss wird über Na Cl-Lösung abgelesen. Die Differenz der beiden letzten Ablesungen, reduziert auf gleicher Temperatur und Barometerstand gibt uns die Kohlensäure. Durch das mehrmalige Entfernen der hineingebrachten Lösungen, zeigte sich das Verfahren als ein zu ungenaues.

Die älteren Methoden zur Bestimmung von CO_2 neben Chlor können wir beiseite lassen, weil sie technisch keinen Wert beanspruchen, da sie zu zeitraubend sind.